

Universitat de València

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

INSTITUTO DE CIENCIA MOLECULAR



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

“Síntesis de Nuevos Materiales Magnéticos
Multifuncionales con Ligandos Aromáticos
Polioxamato”

Programa de Doctorado:

310E “Técnicas Experimentales en Química”

Doctorando:

Jesús Ferrando Soria

Directores tesis:

Dr. Francisco Lloret Pastor y Dr. Emilio Pardo Marín

Valencia, 2012

D. **Francesc Lloret i Pastor**, Doctor en Ciencias Químicas, Catedrático de Universidad y D. **Emilio Pardo Marín**, Doctor en Ciencias Químicas, contratado Juan de la Cierva, ambos miembros del Instituto de Ciencia Molecular y del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Valencia.

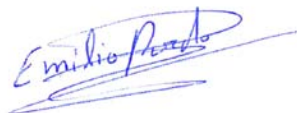
CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta D. Jesús Ferrando Soria en esta Memoria, con el título “**Síntesis de Nuevos Materiales Magnéticos Multifuncionales con Ligandos Aromáticos Polioxamato**”, en el marco del programa de doctorado “Técnicas Experimentales en Química” ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Instituto de Ciencia Molecular y Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia para optar al título de Doctor en Química.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Burjasot a 20 de Marzo de 2012.

A stylized signature in blue ink, consisting of a large loop followed by a horizontal line and a small flourish.

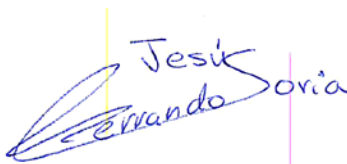
Fdo.: **Francisco Lloret Pastor**

A signature in blue ink that reads "Emilio Pardo" in a cursive script, with a long horizontal line extending to the right.

Fdo.: **Emilio Pardo Marín**

D. **Jesús Ferrando Soria**, Licenciado en Ciencias Químicas de la Universidad de Valencia, presenta esta Memoria, con el título “**Síntesis de Nuevos Materiales Magnéticos Multifuncionales con Ligandos Aromáticos Polioxamato**”, en el marco del programa de doctorado “Técnicas Experimentales en Química” con el fin de optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que así conste, firma la presente en Burjasot a 20 de Marzo de 2012.



Fdo.: **Jesús Ferrando Soria**

ÍNDICE GENERAL

SUMMARY

AGRADECIMIENTOS

INTRODUCCIÓN

I. Magnetismo molecular	1
II. Polímeros de coordinación: Estrategia sintética y propiedades magnéticas	3
III. Polímeros de coordinación magnéticos multifuncionales	7

CAPÍTULO I : DISEÑO DE CADENAS IMÁN

INTRODUCCIÓN	13
I.A. CADENAS IMÁN CON LIGANDOS PUENTE OXAMATO	20
I.A.1. Antecedentes y Objetivos	20
I.A.2. Síntesis y Caracterización general	22
I.A.3. Descripción de las estructuras	33
Estructuras de los complejos mononucleares de cobre(II)	33
Estructuras de las cadenas heterobimetálicas cobre(II)-manganeso(II)	34
I.A.4. Propiedades Magnéticas	39
Cadenas cobre(II)-manganeso(II)	39
Cadenas cobalto(II)-cobre(II)	41
I.A.5. Conclusiones	48
I.B. CADENAS IMÁN ENANTIOPURAS: NUEVOS MATERIALES MOLECULARES MAGNÉTICOS MULTIFUNCIONALES (M ₄)	50
I.B.1. Antecedentes y Objetivos	50
I.B.2. Síntesis y caracterización general	52
I.B.3. Descripción de las estructuras	56
Estructuras de las cadenas heterobimetálicas cobre(II)-manganeso(II)	56
Estructuras de las cadenas heterobimetálicas cobalto(II)-cobre(II)	60
I.B.4. Propiedades Magnéticas	62
Cadenas cobre(II)-manganeso(II)	62
Cadenas cobalto(II)-cobre(II)	64

I.B.5. Conclusiones	68
SECCIÓN EXPERIMENTAL	70
BIBLIOGRAFÍA	78
CAPÍTULO II: POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE ALTA DIMENSIONALIDAD (2D/3D) CON LIGANDOS OXAMATO: PROPIEDADES MAGNÉTICAS	
INTRODUCCIÓN	81
II.A. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN HETEROBIMETÁLICOS DE ALTA DIMENSIONALIDAD CON LIGANDOS PUENTE MONO-OXAMATO	96
II.A.1. Antecedentes y Objetivos	96
II.A.2. Síntesis y Caracterización general	100
II.A.3. Descripción de las estructuras	103
Polímeros de coordinación heterobimetálicos 2D	103
Polímeros de coordinación heterobimetálicos 3D	107
II.A.4. Propiedades de Adsorción de gases	109
II.A.5. Propiedades Magnéticas	112
Compuestos bidimensionales cobre(II)-M(II) (M = Ca, Sr y Ba)	112
Compuesto bidimensional y tridimensional cobre(II)-manganeso(II)	113
II.A.6. Conclusiones	115
II.B. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN HETEROBIMETÁLICOS DE ALTA DIMENSIONALIDAD CON LIGANDOS PUENTE BIS-OXAMATO	117
II.B.1. Antecedentes y Objetivos	117
II.B.2. Síntesis y caracterización general	121
II.B.3. Descripción de las estructuras	133
Estructuras de los complejos dinucleares de cobre(II)	133
Estructuras de los compuestos de alta dimensionalidad con ligandos bisoxamato	136
Estudios de difracción de rayos-X en muestras de polvo cristalino	141
II.B.4. Propiedades Magnéticas	142
Complejos dinucleares de cobre(II)	142

Compuestos 1D/2D cobre(II)–manganeso(II)	145
Compuestos bidimensionales cobalto(II)–cobre(II)	149
II.B.5. Conclusiones	154
SECCIÓN EXPERIMENTAL	156
BIBLIOGRAFÍA	165
CAPÍTULO III: POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE ALTA DIMENSIONALIDAD (2D/3D) CON LIGANDOS OXAMATO: MULTIFUNCIONALIDAD	
INTRODUCCIÓN	173
III.A. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN MULTIFUNCIONALES CON LIGANDOS PUENTE MONO-OXAMATO	207
III.A.1. Antecedentes y Objetivos	207
III.A.2. Síntesis y Caracterización general	209
III.A.3. Descripción de las estructuras	212
III.A.4. Propiedades Magnéticas	216
III.A.5. Conclusiones	217
III.B. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN MULTIFUNCIONALES CON LIGANDOS PUENTE BIS-OXAMATO	219
III.B.1. Antecedentes y Objetivos	219
III.B.2. Síntesis y Caracterización general	221
III.B.3. Descripción de las estructuras	225
Polímeros de coordinación heterobimetálicos	225
Estudios de difracción de rayos-X y de microscopía óptica en muestras de polvo cristalino	237
Estudios de absorción de rayos-X en muestras de polvo cristalino	238
III.B.4. Propiedades de Adsorción de gases	241
III.B.5. Propiedades Luminiscentes	246
III.B.6. Propiedades Magnéticas	250
III.B.7. Conclusiones	261
SECCIÓN EXPERIMENTAL	263
BIBLIOGRAFÍA	267
CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES	275

APÉNDICES

A. Leyes teóricas

B. Dinámica molecular

C. Publicaciones

SUMMARY

The main goal of this Ph.D thesis concerns the synthesis of multifunctional magnetic coordination polymers with oxamato ligands, which is one of the most challenging topics for chemists and physicists working together in the multidisciplinary field of materials chemistry. In order to do so, we have taken advantage of the new developments of metallosupramolecular chemistry, in particular the molecular-programmed self-assembly methods that exploit the coordination preferences of metal ions and specifically tailored ligands. In this sense, the judicious choice of the appropriate oxamato-based metal building block (substitution pattern and steric requirements of the bridging ligand, as well as the electronic configuration and magnetic anisotropy of the metal ion) allowed us to control the different structural topologies as well as the interesting and predictable magnetic properties in the final compounds. Interestingly, most of the synthesized coordination polymers are anionic. Thus, we can, tentatively, insert an additional physical property (to the magnetic ones) by using the appropriate counteranion.

The results obtained along this Ph.D thesis are divided in three different chapters according to the dimensionality of the coordination polymer. Furthermore, each chapter is subdivided in two parts (A and B) depending on the properties exhibited by the compounds (Chapter I) and the nature of the precursor used to synthesize the coordination polymers (Chapters II and III).

Chapter I has been divided in two parts in accordance with the properties of the one-dimensional compounds. Thus, in the first part we present the synthesis of a new family of neutral oxamato-bridged heterobimetallic chains $M^{II}Cu^{II}$ ($M = Mn$ and Co) prepared by treating the corresponding anionic oxamatocopper(II) complexes with 3d cations using DMF or DMSO as solvents. Interestingly, this family of heterobimetallic chains provides several examples of Single Chain Magnets (SCMs), where the nature of the corresponding transition metal as well as the substitution pattern of the bridging ligand on the SCM behaviour were studied. In the second part of this chapter we prepared a new series of neutral oxamato-bridged heterobimetallic chiral chains $M^{II}Cu^{II}$ ($M = Mn$ and Co), where only the enantiopure $Co^{II}Cu^{II}$ chains showed slow magnetic relaxation at low temperatures, which is characteristic of SCMs. Furthermore, solid circular dichroism (CD) spectra of the bimetallic chain compounds were recorded in order to establish their chiral and enantiomeric nature. As each couple of enantiomeric chains are non superimposable mirror images, they exhibit maximum positive and negative Cotton effects, constituting the first examples of enantiopure SCMs.

In the second chapter, we present several two- (2D) and three-dimensional (3D) coordination polymers exhibiting different architectures and magnetic properties, that can somehow be controlled by means of the appropriate choice of the precursor and the metal ion used to build them. Furthermore, we present for the first time in oxamato-based compounds the porous properties of some of them. At this respect, in the first part of this chapter we explain the influence of the metal ions and the monooxamatocopper(II) complexes on the topology and the magnetic properties of the synthesized coordination polymers. In the second part we

describe a family of heterobimetallic $M^{II}Cu^{II}$ ($M = Mn$ and Co) bidimensional coordination polymers obtained by reaction of the corresponding dinuclear bis-oxamatocopper(II) complexes with the metal ions. Additionally, in this family we studied the influence of the substitution pattern of the bridging ligand on the magnetic properties.

The last chapter is devoted to the introduction of multifunctionality in oxamato-based systems. It has been divided again in two parts in accordance with the nature of the precursor used to synthesize the multifunctional coordination polymer. Anyway both parts have a common background consisting on the use of the complex as ligand strategy in order to build the anionic inorganic network, the other physical property being brought by the organic counteraction. At this respect, in the first part we focus on the use the monooxamatocopper(II) precursor complexes with different functional counteractions, which added the new property, toward manganese(II) ions to obtain the corresponding bi- and tridimensional compounds that encapsulate the non-innocent counteractions. Similarly, in the second part we describe the synthesis of the same kind of multifunctional 2D and 3D polymers by using dinuclear oxamato-copper(II) precursors instead of the mononuclear ones. For example, herein we report the first oxamato-based examples of: (i) chiral magnets, (ii) luminescent magnets, (iii) porous magnets showing sorption properties and (iv) porous magnet showing a solvatomagnetic switching.

AGRADECIMIENTOS

En estas líneas me gustaría dar las gracias a todas aquellas personas que han hecho posible, en mayor o menor medida, la realización del presente trabajo de Tesis Doctoral, así como que estos años de mi vida hayan pasado como una exhalación y hoy me encuentre redactando estos agradecimientos.

En primer lugar me gustaría expresar mi más sincera gratitud a mis directores de Tesis Francisco Lloret y Emilio Pardo. Gracias Paco por intentar transmitirme todos tus conocimientos (tanto científicos como de la vida), por ayudarme en cada duda, por tus consejos, en definitiva, por haberme apoyado en todo lo que pensabas que necesitaba y tratarme como a un hijo. Emilio, a pesar que al principio no entendía tu amable forma de hablarme y tratarme (insultos, chillidos, vejaciones científicas y deportivas), muchísimas gracias por tu gran ayuda tanto en el trabajo del laboratorio como en la redacción de esta Tesis Doctoral, sin ti nada de esto habría sido posible, pues me has enseñado todo lo que has podido. En el fondo sé que para ti siempre he sido alguien especial, pues has procurado por mí como un hermano mayor.

Rafa, si bien no has sido director de esta Tesis has sido una parte muy importante de la misma. Siempre recordaré con mucho cariño tu ayuda, tus enseñanzas, tus consejos, así como las jornadas maratónicas que realizábamos en el comienzo de mi carrera investigadora (sábados y domingos inclusive), así como tu alegría contagiosa a la hora de trabajar y los buenos momentos (almuerzos, comidas, partidos de baloncesto...), que hemos vivido juntos.

Joan, muchas gracias por tu gran calidad humana, por tu preocupación por que el laboratorio funcionase, por la organización que hiciste del mismo, por estar siempre ahí cuando te he necesitado (a costa de tu salud, pues muchos días parecías un muerto viviente). Del mismo modo, muchas gracias por permitirme haber vivido momentos inolvidables rememorando viejas historias de tu tesis y por ser la única persona competitiva en los partidos de baloncesto y no dejar ganar a Miguel.

Miguel, gracias por preocuparte y por darme tu ayuda en cualquier cosa que he necesitado, por mostrarme que es constancia e ilusión por el trabajo y como no por las míticas comidas del MHMBC que nos preparabas.

Isabel, nuestros viajes y turnos de medida en el sincrotrón los recordaré el resto de mis días, pues la verdad ha sido una experiencia muy enriquecedora a la vez que extenuante (por primera vez en mi vida pude contar los segundos que hay en un día).

Salah, gracias por mostrar siempre la mejor de las sonrisas y estar dispuesto a ayudarme en lo que te fuera posible, nunca olvidaré que me ayudases en la búsqueda del postdoc.

También me gustaría tener unas palabras de agradecimiento con todas aquellas personas del grupo de química de coordinación que me han sufrido y soportado durante la realización de esta Tesis Doctoral. María, te puedo asegurar que no

echaré de menos allá donde vaya tus patéticos bailes y estridentes canciones mientras hacíamos síntesis, aunque sí me será difícil de olvidar lo maravillosa persona que has sido conmigo. Xelo, aunque no hemos compartido mucho tiempo juntos, conectamos desde el primer día, gracias por ser como eres. Julia, si bien nuestra convivencia ha pasado por momentos complicados (debido a tu incompatibilidad con el desorden y tu gusto por chillar y mandar a los demás), eres una gran persona que pese a todo siempre has estado dispuesta a ayudarme, lo cual dice mucho de tu calidad como persona. Lumi, aunque hemos coincidido unos pocos meses en el laboratorio, nos une Holanda por la misma razón, gracias por ayudarme a que haya sido más llevadero. Thais, gracias por tu simpatía y alegría desbordante, lo cual hacía más fácil el trabajo en el laboratorio. Jérémy, cuando se conoce a una persona como tú es difícil no abrirle el corazón y hacerlo tu amigo, gracias por todo. Fran, muchas gracias por tu ayuda en lo que te he pedido y suerte con la expansión de los oxamatos en el mundo de la catálisis. Lillo, gracias por los días que hemos pasado juntos, siempre recordaré el mes que coincidimos en París y lo mucho que me ayudaste. Paco gracias por tu valiosa ayuda a la hora de solucionar mis problemas con la informática, así como por nuestras conversaciones de judo. Además querría dar las gracias al resto de compañeros del ICMol y de la Facultad, con los cuales he compartido trabajo y diversión: Pedro Amorós, Javi, Noemí, Isuha, Isabel, Ana, Mari Carmen, Raquel, Jorge, Estefanía, Salva, Víctor, Gloria, Paco, Zulema, Tania, Salva, Jordi...

Chema, si bien podrías entrar en el grupo anterior, tu gran ayuda en cualquiera de los equipos del instituto que he necesitado y en la realización de algunos de los experimentos de esta Tesis Doctoral, así como la relación que hemos forjado durante la misma, hacen que te merezcas mil gracias.

Del mismo modo, este trabajo nunca hubiese sido finalizado sin la inestimable ayuda del Laboratorio de rayos-X y materiales moleculares. Gracias en especial a Caty, Jorge, Oscar y Laura, los cuales han llevado a cabo con maestría la resolución de estructuras de extrema dificultad y han aguantado estoicamente mi pesadez a la hora de pedirles estructuras. Asimismo, quería dar las gracias al grupo de los MMMAX por su implicación en este trabajo de Tesis Doctoral y en especial a Yves y Rodrigue. También quería tener unas palabras de enorme agradecimiento para el grupo de Catalysis Engineering (TU Delft) y en especial para Jorge y Pablo sin los cuales la estancia de tres meses nunca hubiese sido tan provechosa tanto a nivel académico como personal.

Mención especial merece mi familia y mi futura familia política de los que he recibido más comprensión y cariño del que yo nunca pueda darles, y en especial mis padres, hermanas y mi abuelo Jose, sin los cuales no hubiera crecido tal y como soy, ni hubiese llegado a donde estoy, pues en cada momento decisivo de mi vida han estado ahí preocupándose por que todo me saliese bien, dándome ánimos y ayudándome en todo lo que han podido desde mi más tierna infancia hasta el día de hoy.

No sé ya a cuanta gente le he dado las gracias, pero si una persona las merece es Beatriz. Desde que nos conocimos en primero de carrera has sido la mujer de mi vida, me has dado fuerzas cuando las he necesitado, me has animado cuando he estado triste, me has ayudado a superar todos los problemas que haya tenido, has

aguantado mis jornadas de trabajo interminables, mis quejas, y siempre anteponiendo mi bienestar al tuyo. Beatriz, el trabajo y el esfuerzo que ha supuesto esta Tesis Doctoral te los dedico a ti, GRACIAS.

INTRODUCCIÓN

POLÍMEROS DE COORDINACIÓN MAGNÉTICOS CON LIGANDOS AROMÁTICOS POLIOXAMATO

I. Magnetismo molecular.

I.1 Origen y situación actual del magnetismo molecular.

El origen de esta nueva y relativamente joven disciplina dentro de la magnetoquímica, llamada *magnetismo molecular*,¹ bien podría situarse en el estudio de las propiedades magnéticas de una serie de complejos homometálicos dinucleares de diferentes metales de transición por parte de Olivier Kahn *et al.*,² aunque por otro lado, la primera correlación magnetoestructural fue propuesta por Hatfield^{3a} en complejos dinucleares de cobre(II) con doble puente hidroxilo y diferentes ligandos nitrogenados bidentados terminales (Figura 1) algunos años atrás. Todos estos trabajos, contribuyeron de forma importante al conocimiento de la estructura y el enlace en estos compuestos de coordinación. En este sentido, aunque estos estudios,^{2,3} se pueden considerar como el origen de la disciplina, el punto de inflexión para el desarrollo de ésta, es la formulación por parte de R. Hoffman y O. Kahn de los primeros modelos teóricos del canje magnético basados en la teoría de orbitales moleculares.^{4,5} El trabajo pionero de éste último abrió el camino hacia el diseño racional de complejos dinucleares con propiedades magnéticas predecibles, lo que supone un ejemplo claro de la capacidad del químico para transformar la materia en provecho propio.⁵ Desde entonces, un gran número de materiales magnéticos tanto discretos (moleculares) como de alta dimensionalidad (1D, 2D y 3D) han sido sintetizados y caracterizados.

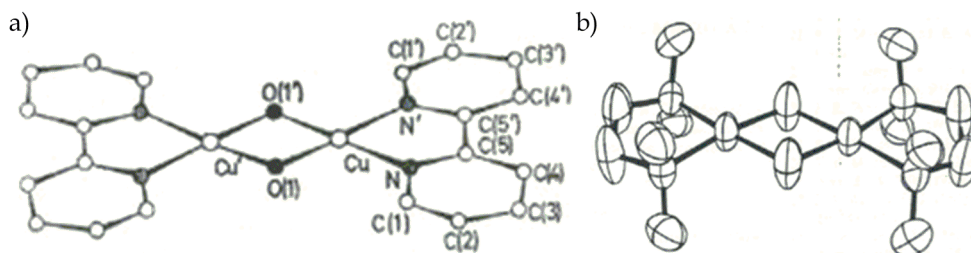


Figura 1. Complejos dinucleares de cobre(II) con los ligandos terminales (a) bipiridina y (b) tetrametiletilendiamina

Durante las dos últimas décadas, el campo del Magnetismo Molecular ha atraído la atención de un elevado número de grupos de investigación debido, entre otras cosas, a su carácter multidisciplinar.^{1,6} En efecto, el Magnetismo Molecular se halla en el punto de intersección de varias disciplinas científicas, tales como la Química (Química Orgánica e Inorgánica, Química-Física y Química de Materiales), la Física (Física del Estado Sólido, Física Aplicada y Física Teórica) o la Biología (Bioquímica y Biofísica de metaloproteínas con centros activos paramagnéticos). La coincidencia en este campo de científicos de tan distinta formación en los dominios de la Química, la Física y la Biología ha supuesto un progreso rápido y significativo de esta área debido a la complementariedad entre los conocimientos que éstos poseen y las técnicas experimentales utilizadas.

I.2 Materiales moleculares magnéticos.

El diseño de materiales moleculares con un orden magnético a temperaturas elevadas (T_C , temperatura crítica) mediante el autoensamblaje de unidades discretas paramagnéticas, tanto inorgánicas como puramente orgánicas (radicales), que ocasionalmente pueden presentar además propiedades adicionales (quiralidad, conductividad eléctrica, óptica no lineal, etc.), es un área de enorme interés dentro del Magnetismo Molecular donde se han conseguido resultados espectaculares.⁷⁻¹⁰ El tipo de precursores utilizados es de una importancia vital en la concepción y posterior materialización que precisa del conocimiento y de la experiencia que el químico sintético posee en este tipo de sistemas. En este sentido, se obtienen importantes ventajas al utilizar una aproximación “molecular” en comparación con los imanes “clásicos”. Entre estas ventajas, destaca el poder diseñar estos materiales magnéticos mediante el ensamblaje racional de unidades moleculares pequeñas, de tal modo que las interacciones magnéticas entre átomos metálicos vecinos den lugar a estados de espín diferentes de cero. Los compuestos bi- (2D) y tridimensionales (3D) Cr(III)-Mn(II), obtenidos a partir del precursor tris(oxalato)cromato (III) utilizando esta aproximación molecular son ejemplos significativos de una aplicación exitosa de esta estrategia (Figura 2).¹¹

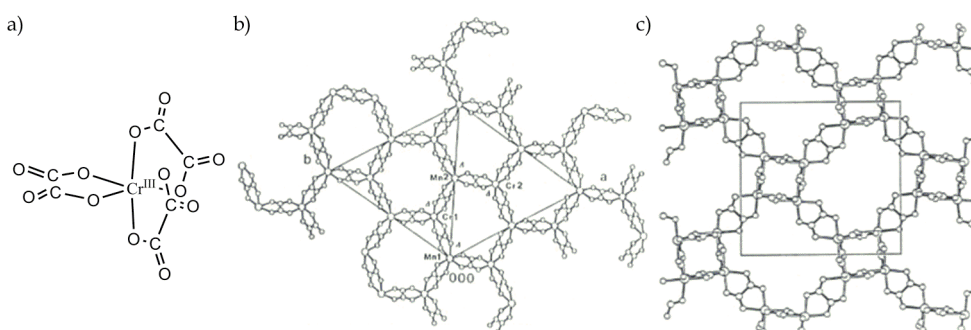


Figura 2. Estructuras de (a) complejo precursor $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ y los polímeros de coordinación cromo(III)-manganeso(II) (b) 2D y (c) 3D.

A priori, una de las limitaciones inherentes en el diseño y la síntesis de imanes de base molecular reside en el hecho de que el ordenamiento magnético a $T > T_C$ sólo puede ser alcanzado en un retículo tridimensional (3D) de centros paramagnéticos que interactúan entre ellos. Esta relación íntima entre ordenamiento magnético y estructura 3D se ha roto recientemente con el descubrimiento reciente de complejos polinucleares discretos (0D)¹² y cadenas (1D)¹³ que se comportan como imanes, presentando fenómenos de histéresis magnética, relajación lenta de la magnetización y efecto túnel magnético. Este tipo de sistemas se conocen como moléculas iman (Single Molecule Magnets, SMMs) y cadenas iman (Single Chain Magnets, SCMs), respectivamente (Figura 3). Las condiciones necesarias para exhibir esta fenomenología única son la existencia de una molécula con un estado fundamental de espín elevado y un desdoblamiento a campo nulo negativo (SMMs) o de una cadena ferri- o ferromagnética aislada con una anisotropía de tipo Ising (SCMs). Esta fenomenología está explicada con mayor detalle en la introducción del capítulo I.

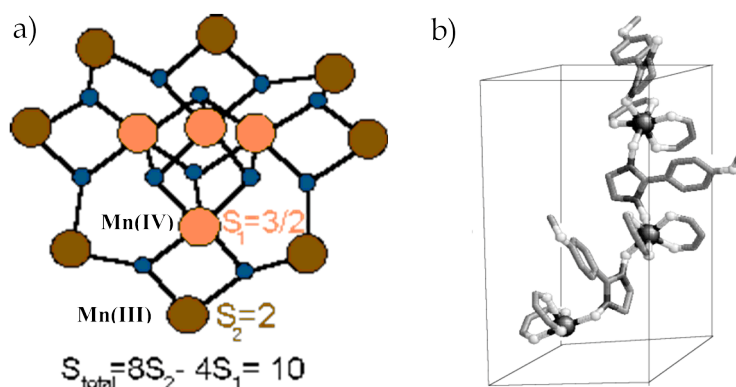


Figura 3. Estructuras de (a) molécula imán Mn_{12} y (b) cadena imán $Co(hfac)_2(NITPhOMe)$.

La herramienta principal que permite la síntesis de estos y otros tipos de materiales con propiedades magnéticas interesantes de una forma racional y controlada, se basa en un conocimiento profundo de la Química de Coordinación. La enorme flexibilidad de ésta (diferentes estados de oxidación de los iones metálicos, plasticidad de los entornos de coordinación, variedad de ligandos terminales y puente, estabilidad y solubilidad en disolución, etc.) constituye un arma muy valiosa para la preparación, bajo condiciones suaves, de complejos metálicos precursores mono- y oligonucleares que serán usados como ligandos, para obtener especies de mayor dimensionalidad con propiedades magnéticas predecibles.

II. Polímeros de coordinación: Estrategia sintética y propiedades magnéticas.

La síntesis de moléculas que sean capaces de asociarse de manera espontánea dando lugar a estructuras más complejas mediante interacciones no-covalentes constituye uno de los mayores desafíos dentro de la química supramolecular.¹⁴ El espectacular desarrollo de esta química supramolecular (o química de coordinación supramolecular) entre finales de 1980 y principios de 1990 estableció los principios para la construcción de polímeros de coordinación con arquitecturas de complejidad estructural creciente. De este modo, durante los últimos años, se ha sintetizado un elevado número de polímeros de coordinación discretos (0D),¹² pero también infinitos: mono- (1D),¹³ bi- (2D) y tridimensionales (3D),¹⁵ utilizando la llamada: aproximación metal-orgánica,¹⁶ basada en interacciones de coordinación metal-ligando. En general, las propiedades mostradas por los polímeros de coordinación resultantes (sistemas híbridos orgánicos-inorgánicos) no consisten en la suma de sus propiedades por separado sino que derivan de las interacciones cooperativas entre los iones metálicos a través de los ligandos puente orgánicos empleados.

A la vista de lo expuesto, resulta evidente que en la búsqueda de polímeros de coordinación magnéticos mediante la química supramolecular,^{6,17} el diseño del ligando también juega un papel clave tanto para organizar los iones metálicos

paramagnéticos con la topología apropiada como para transmitir de manera efectiva la interacción magnética entre los iones metálicos vecinos.^{18,19}

II.1 Diseño racional de polímeros de coordinación: El magnetismo como función supramolecular.

La química de coordinación moderna surge a finales del siglo diecinueve con el trabajo fundacional de Alfred Werner que proporciona las ideas básicas acerca de la geometría y estereoquímica del ensamblaje molecular de ligandos coordinados a iones metálicos de transición. Sin embargo, no fue hasta finales del siglo XX, cuando la química de coordinación simple de Werner se extiende a estructuras más complejas resultado del *autoensamblaje programado* de ligandos orgánicos puente mediante la coordinación a iones metálicos de transición gracias al trabajo de Lehn^{14,20} con el estudio de complejos metálicos polinucleares con estructura de doble hélice o helicatos (Figure 4), y desarrollada años después por otros muchos grupos de investigación.²¹ La química de coordinación supramolecular establece entonces los principios básicos para el autoensamblaje de compuestos de coordinación polinucleares con arquitecturas bien definidas de complejidad estructural creciente. La especificidad en el autoensamblaje de sistemas polimetálicos mediante el uso de interacciones metal-ligando reside precisamente en la geometría de coordinación del ión metálico y la simetría del ligando. Los primeros ejemplos satisfactorios utilizando esta estrategia son el fruto del trabajo pionero de Lehn con helicatos dobles de cobre(I) con ligandos oligobipiridinas que poseen entre dos y cinco grupos dadores bidentados bipyridina separados por espaciadores oxapropileno.^{20a,b} Con posterioridad, se han obtenido muchos más ejemplos de complejos metalosupramoleculares con diferentes propiedades interesantes.

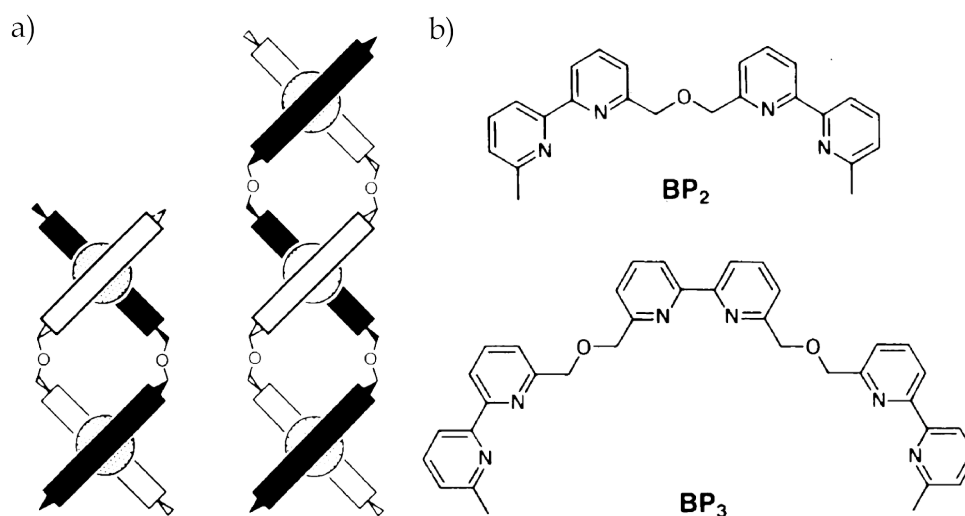


Figura 4. (a) Representación esquemática de los complejos dinuclear y trinuclear de cobre(I) de tipo helicato doble con ligandos oligobipiridinas. (b) Fórmula estructural de los ligandos oligobipiridinas.

Esta ingeniería molecular de complejos metalosupramoleculares acoplados magnéticamente se ha explotado no sólo para la preparación de compuestos de

coordinación polinucleares discretos, sino también de polímeros de coordinación infinitos 1D, 2D ó 3D.²² En este sentido, el trabajo de Hoskins y Robson²³ y otros^{24,25} en la química de los polímeros de coordinación, fue rápidamente seguido y ampliado por O'Keeffe,²⁶ extendiendo este interés a multitud de grupos de investigación desde ese momento. Los polímeros de coordinación consisten en materiales híbridos donde los iones metálicos (o complejos metálicos) se encuentran unidos por puentes orgánicos formando una gran variedad de estructuras mono-, bi- y tridimensionales. Resulta evidente pues pensar, que en la preparación de este tipo de compuestos la química de coordinación juega un papel fundamental junto a la química orgánica con objeto de permitir la gran diversidad existente de polímeros de coordinación.

Tomando como base esta estrategia, nuestro grupo de investigación desarrolló una serie de polímeros de coordinación magnéticos bidimensionales (2D) de tiocianato de cobalto(II) con los ligandos orgánicos pirimidina y pirazina (Figura 5). Los correspondientes planos regulares con estructura cuadrada muestran interacciones ferromagnéticas entre los iones Co^{II} a través del puente 1,3-diazina y antiferromagnéticas a través del puente 1,4-diazina. Estos sistemas ilustran el control de las propiedades magnéticas mediante la topología del ligando puente en complejos polinucleares, de forma similar a como sucede en polirradicales orgánicos.²⁷

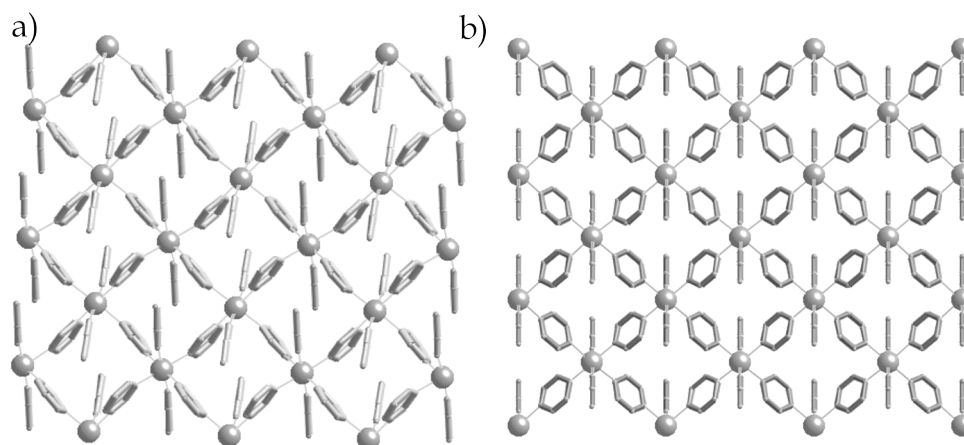
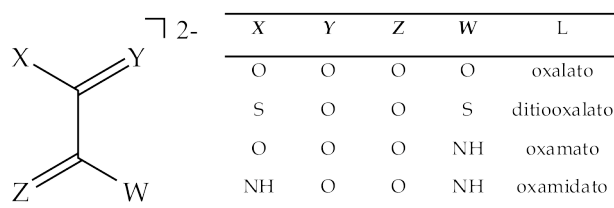


Figura 5. Polímeros 2D de cobalto(II) con los ligandos diazinas pirimidina (a) y pirazina (b).

II.2 Polímeros de coordinación con ligandos puente oxamato en magnetismo supramolecular.

Los complejos polinucleares homo- y heterometálicos con el ligando oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) y sus derivados ditiooxalato ($\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2^{2-}$), oxamato ($\text{C}_2\text{O}_3\text{NH}^{2-}$) y oxamidato ($\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH})_2^{2-}$) (Esquema 1) han desempeñado un papel destacado en el desarrollo del magnetismo supramolecular,²⁸ sólo comparable al de los complejos polimetálicos con el ligando cianuro (CN^-).²⁹ En todos los casos, la estrategia sintética se basa en la utilización de complejos metálicos mononucleares como ligandos (*complejos-ligando o metaloligandos*) frente a otros iones metálicos para la

obtención de materiales magnéticos multidimensionales que presenten propiedades físicas de interés.



Esquema 1. Ligandos puente oxalato, ditiooxalato, oxamato y oxamidato.

Por una parte, el diseño y síntesis de polímeros de coordinación de alta dimensionalidad [bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D)] resulta interesante como base para el diseño de *imanes moleculares*. Estos compuestos de base molecular muestran una histéresis magnética resultante de un ordenamiento tridimensional por debajo de una temperatura crítica similar a la que presentan los imanes clásicos.³⁰ Los primeros ejemplos de imanes moleculares basados en polímeros heterobimetálicos ferromagnéticos, 2D y 3D, fueron desarrollados por los grupos de Okawa, Decurtins y Coronado a partir del complejo precursor tris(oxalato)cromo(III) (Figura 2). Los planos con una estructura hexagonal con forma de panal de abeja se obtienen en presencia de cationes orgánicos, tales como tetrafenilfosonio, que se sitúan entre planos aniónicos vecinos, mientras que las correspondientes redes tridimensionales con una estructura octogonal requieren la participación de complejos metálicos catiónicos de tipo metal-tris(bipiridina) que se alojan en los huecos de la red tridimensional aniónica. Debido a la diversidad de arquitecturas moleculares y propiedades magnéticas, los complejos polimetálicos con ligandos oxamato funcionalizados con distintos sustituyentes, tanto alifáticos como aromáticos, merecen también una especial atención. Así pues, podemos encontrar algunos de los primeros ejemplos de imanes moleculares 2D cobre(II)-manganeso(II) ferrimagnéticos desarrollados por el grupo de O. Kahn a partir del complejo precursor de cobre(II) con el ligando *o*-fenilenobis(oxamato) (opba) (Figura 6).³¹

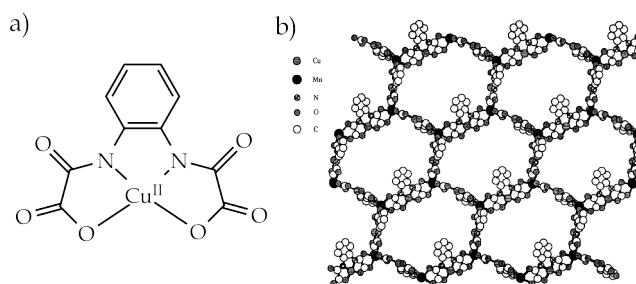


Figura 6. Estructuras de (a) complejo precursor $[Cu(opba)]^{2-}$ y (b) polímero 2D cobre(II)-manganeso(II).

Por otra parte, dentro de los materiales magnéticos de baja dimensionalidad [cerodimensionales (0D) y monodimensionales (1D)], el interés se centra en aquellos que presentan efectos de lenta relajación magnética lenta pero de origen

puramente molecular. Entre estos sistemas se encuentran las *moléculas imán*, abreviadas como SMMs (*single molecule magnets*), y las *cadenas imán*, abreviadas como SCMs (*single chain magnets*), que han alcanzado un enorme interés dentro del campo del magnetismo supramolecular en la actualidad. Aunque durante los últimos años, han aparecido algunos ejemplos de moléculas y cadenas imán con este tipo de ligandos, el número de ellos es todavía relativamente escaso. Sin embargo, se han publicado recientemente algunos ejemplos de moléculas y cadenas imán con los ligandos oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$),³² oxamato ($\text{C}_2\text{O}_3\text{NH}_2^-$)³³ y oxamidato ($\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH})_2^{2-}$).³⁴ Por ejemplo, se pueden encontrar en la bibliografía los primeros ejemplos de cadena imán con puente oxamato. La estrategia sintética consistió en la mencionada estrategia del complejo como ligando. Así, se utilizaron una serie de complejos mononucleares de Cu(II) con ligandos oxamato diferentemente sustituidos como ligandos frente a iones metálicos Co(II) para dar lugar a una familia de cadenas heterobimetálicas con efectos de lenta relajación magnética típicos de cadenas imán (Figura 7) confirmando pues la validez de esta estrategia.

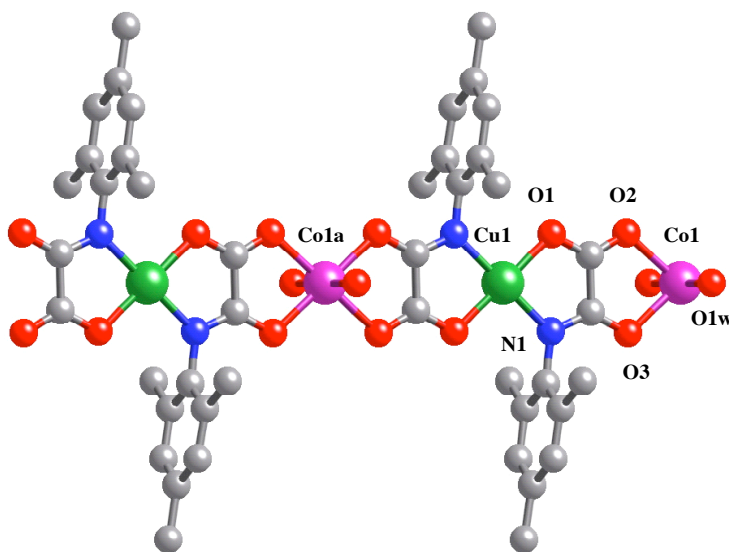


Figura 7. Estructura de la cadena imán $\text{CoCu}(\text{2,4,6-Me}_3\text{pa})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

III. Polímeros de coordinación magnéticos multifuncionales.

III.1 Materiales moleculares magnéticos multifuncionales.

El diseño y la síntesis de materiales magnéticos moleculares multifuncionales (M_4) se ha convertido en un tema de investigación de excepción durante los últimos años que ha abierto nuevas perspectivas en el área de los materiales magnéticos de base molecular (Figura 8). El objetivo es poder sintetizar y explorar nuevas clases de compuestos con propiedades de gran interés en nanotecnología y la electrónica molecular.³⁵ Estos M_4 poseen una o más propiedades físicas que se añaden a las propiedades magnéticas. Por su especial relevancia, entre ellos cabe destacar aquellos compuestos cuyas propiedades magnéticas pueden ser

modificadas mediante la aplicación de un estímulo externo (luz, presión o temperatura) y aquellos otros compuestos que presentan dos subredes funcionales, cada una de ellas con propiedades distintas (magnéticas o conductoras). Éstos incluyen una gran variedad de materiales magnéticos moleculares, desde los compuestos de transición de espín más tradicionales^{6b} hasta los más recientes conductores magnéticos.^{6h}

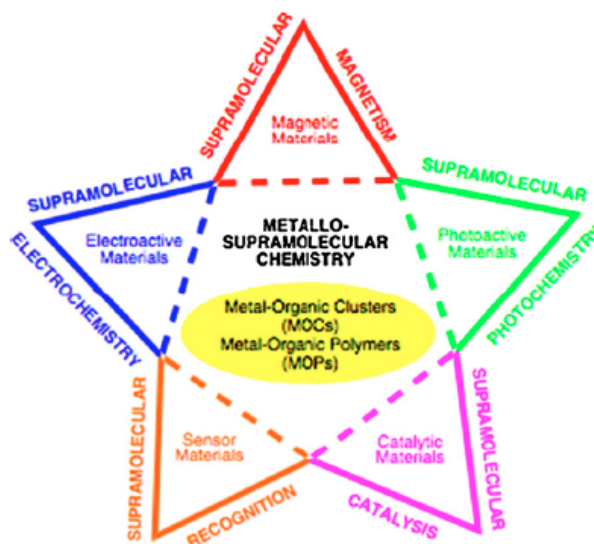


Figura 8. Aproximación multidisciplinaria para la obtención de materiales magnéticos moleculares multifuncionales (M_4).

III.2 Multifuncionalidad en polímeros de coordinación.

Durante los últimos años, se ha desarrollado un especial interés en sintetizar polímeros de coordinación de alta dimensionalidad (1D, 2D ó 3D) que presenten alguna otra propiedad física acompañando a las magnéticas dando lugar a los así llamados polímeros de coordinación magnéticos multifuncionales. Por ejemplo, en polímeros de coordinación de alta dimensionalidad (2D ó 3D) con amplios canales en su estructura cristalina, se pueden eliminar las moléculas de disolvente dando lugar a micro- o mesoporos. Estas estructuras porosas tienen potenciales aplicaciones en adsorción y catálisis, al poder ser fácilmente funcionalizados dichos poros. En otras ocasiones, se puede introducir la propiedad física adicional, bien funcionalizando el ligando o bien insertando una molécula “huésped” en dichos canales que incorporen sus propiedades al material.

En la presente tesis, abordaremos el estudio de la síntesis, la estructura y las propiedades magnéticas de nuevas familias de polímeros de coordinación 1D, 2D ó 3D con ligandos puente oxamato. Nuestro objetivo es establecer una aproximación supramolecular al diseño racional de estos materiales magnéticos de alta dimensionalidad, con estructuras y propiedades magnéticas interesantes basados en la química de oxamatocomplejos. Para ello utilizaremos una “estrategia racional”, donde diferentes familias de oxamatocomplejos precursores serán

utilizados como ligandos frente a diferentes iones metálicos para obtener el correspondiente material magnético de mayor dimensionalidad. En primer lugar, abordaremos el estudio del fenómeno de la lenta relajación de la magnetización en cadenas imán en nuevas familias de cadenas heterobimetálicas CuCo con ligandos puente oxamato funcionalizados (capítulo I). En segundo lugar, procederemos a la síntesis de nuevas familias de compuestos de alta dimensionalidad (2D y 3D) y al estudio de sus propiedades magnéticas, utilizando las mencionadas técnicas de auto-ensamblaje racional a partir de oxamatocomplejos precursores de cobre(II) (capítulos II y III). Finalmente, estudiaremos la posibilidad de dotar de multifuncionalidad a todos estos sistemas (añadir nuevas propiedades físicas a las magnéticas inherentes de éstos).

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH: New York, **1993**.
- ² R. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn, *Magneto-Structural Correlations in Exchange-Coupled Systems*, NATO ASI Series C, D. Reidel: Dordrecht, **1985**.
- ³ (a) R. J. Majeste, E. A. Mayers, *The Journal of Physical Chemistry*, **1970**, 74, 19. (b) V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2107. (c) M. Toofan, A. Bousheri, Mazhar-Ul-Haque, *J. Chem. Soc. Dalton.*, **1976**, 217-219. (d) C. Arcus, K. P. Fivizzani, F. Pavkovic, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1977**, 39, 285-287.
- ⁴ J. P. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4884.
- ⁵ O. Kahn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 834. (b) O. Kahn, *Struc. Bond. (Berlin)*, **1987**, 68, 89.
- ⁶ (a) O. Kahn, *Magnetism: A Supramolecular Function*, NATO ASI Ser. C, Vol. 484, Kluwer, **1995**. (b) E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi, J. S. Miller, *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, NATO ASI Ser. E, Vol. 321, Kluwer, **1995**. (c) J. Veciana, C. Rovira, D. Amabilino, *Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials*, NATO ASI Ser. C, Vol. 518, Kluwer, **1998**. (d) K. Itoh, M. Kinoshita, *Molecular Magnetism: New Magnetic Materials*, Kodansha and Gordon & Breach Science Pub., Tokio, **2000**. (e) J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials: Models and Experiments*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**. (f) J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials: Molecule Based Materials*, Vol. 2, Wiley-VCH, **2001**. (g) J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials: Nanosized Magnetic Materials*, Vol. 3, Wiley-VCH, **2001**. (h) W. Linert, M. Verdaguer, *Molecular Magnets: Recent Highlights*, Springer-Verlag, Wien, **2003**.
- ⁷ (a) M. Hernández-Molina, F. Lloret, C. Ruiz-Pérez, M. Julve, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4131. (b) H. Kumaiga, K. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 1601. (c) R. Andrés, M. Brissard, M. Gruselle, C. Train, J. Waissermann, B. Malézieux, J. P. Jamet, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4633. (d) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, J. M. Martínez-Agudo, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 113. (e) M. Minguet, D. Luneau, E. L'Hotel, V. Villar, C. Paulsen, D. B. Amabilino, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, 41, 586. (f) K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 4810. (g) M. Gruselle, C. Trayn, K. Boubekur, P. Gredin, N. Ovanesyan, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2491.
- ⁸ (a) M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day, S. J. Coles, M. Hursthouse, J. L. Caulfield, J. Singleton, F. L. Pratt, W. Hayes, L. Duchase, P. Guionneau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 12209. (b) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, V. Laukhin, *Nature*, **2000**, 408, 447.
- ⁹ (a) S. Bernard, Y. Pei, T. Coradin, Z. Rivière, K. Nakatani, R. Clément, *Adv. Mat.*, **1997**, 9, 981. (b) S. Bernard, Y. Pei, J. P. Audière, R. Clément, J. Guilhem, L. Tchertaniv, K. Nakatani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 12, 9444. (c) J. S. O. Evans, S. Bénard, Y. Pei, R. Clément, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3813.
- ¹⁰ (a) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, 272, 704. (b) C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M. A. Arrio, P. Saintavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudalet, E. Dartyge, J. J. Galet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6653. (c) V. Escax, A. Bleuzen, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Goujon, F. Varret, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12536. (d) G. Champion, V. Escax, C. Cartier dit Moulin, A. Bleuzen, F. Villain, F. Baudalet, E. Dartyge, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12544.
- ¹¹ (a) S. Decurtins, H. W. Schmalle, H. R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gütllich, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 216, 65. (b) S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, J. Ensling, P. Gütllich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9521. (c) S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, P. Schneuwly, A. Hauser, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1451. (d) S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, *New J. Chem.*, **1998**, 22, 117. (e) M. Gruselle, R. Andrés, B. Malézieux, M. Brissard, C. Train, M. Verdaguer, *Chirality*, **2001**, 13, 712. (f) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, J. M. Martínez-Agudo, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 113. (g) M. Gruselle, B. Malézieux, C. Train, C. Soulié, N. S. Ovanesyan, *C.R. Chimie*, **2003**, 6, 189-191. (h) M. Gruselle, R. Thouvenot, B. Malézieux, C. Train, P. Gredin, T. Demeschik, L. Troitskaya, V. Sokolov, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 4763. (i) M. Gruselle, B. Malézieux, S. Bénard, C. Train, C. Guyard-Duhayon, P. Gredin, K. Tonsuaadu, R. Clément, *Tetrahedron Asym.*, **2004**, 15, 3103. (j) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero, M. Almeida, J. C. Waerenborgh, *Eur. J. Inorg. Chem.*,

2005, 11, 2064. (k) N. S. Ovanesyan, V. D. Makhaev, S. M. Aldoshin, P. Gredin, K. Boubekeur, C. Train, M. Gruselle, *Dalton Trans.*, **2005**, 3101. (l) M. Clemente-Leon, E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, A. Soriano-Portillo, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 5653. (m) E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Marti-Gastaldo, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 1882. (ñ) E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Marti-Gastaldo, A. Murcia-Martinez, *Dalton Trans.*, **2006**, 3294. (o) M. Clemente-Leon, E. Coronado, J. C. Dias, A. Soriano-Portillo, R. D. Willett, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6458. (p) Z. Duan, Y. Zhang, B. Zhang, F. L. Pratt, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2140.

¹² D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 268.

¹³ El capítulo I está dedicado a cadenas imán y un amplio abanico de referencias puede ser encontrado en el mismo.

¹⁴ J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.

¹⁵ (a) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37 1461. (b) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2002**, 99, 4810. (c) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 217.

¹⁶ (a) E. C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.*, **1994**, 42, 67. (b) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 502. (c) M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 281. (d) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3483. (e) P. J. Steel, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 243.

¹⁷ (a) L. K. Thompson, O. Waldmann, Z. Xu, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2677. (b) C. J. Kepert, *Aust. J. Chem.*, **2009**, 62, 1079.

¹⁸ (a) M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scullier, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190–192, 1023. (b) M. Ohba, H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 198, 313. (c) V. Marvaud, J. M. Herrera, T. Barilero, F. Tuyèras, R. Garde, A. Scullier, C. Decroix, M. Cantuel, C. Desplanches, *Monatsh. Chem.*, **2003**, 134, 149. (d) L. M. C. Beltran, J. R. Long, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 325. (e) R. Lescouëzec, L. M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdaguer, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2691.

¹⁹ (a) S. Decurtins, R. Pellaux, G. Antorrena, F. Palacio, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190–192, 841. (b) E. Coronado, M. Clemente-León, J. R. Galán-Mascaros, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3955. (c) M. Pilkington, M. Gross, P. Franz, M. Biner, S. Decurtins, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, *J. Sol. State Chem.*, **2001**, 159, 262. (d) E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J. R. Galán-Mascaros, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero, A. Nuez, F. M. Romero, *Solid State Sci.*, **2003**, 5, 917. (e) M. Gruselle, C. Train, K. Boubekeur, P. Gredin, N. Ovanesyan, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2491.

²⁰ (a) J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1987**, 84, 2565. (b) J. M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1095. (c) J. P. Sauvage, *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, Wiley, Vol. 5, New York, **1999**.

²¹ (a) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 417. (b) R. V. Slone, K. D. Beenkstein, S. Bélanger, J. T. Hupp, I. A. Guzei, A. L. Reinghold, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 171, 221. (c) M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 281. (d) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 975. (e) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1185. (f) M. Fujita, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 53. (g) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3483. (h) S. Lenninger, B. Olenyuk, J. Stang, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 853. (i) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 972. (j) C. A. Schalley, A. Lützen, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1072. (k) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 371.

²² C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, 2781.

²³ B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature*, **1994**, 369, 727.

²⁴ S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schnewly, H. R. Oswald, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1888.

²⁵ (a) G. De Munno, M. Julve, F. Nicolo, F. Lloret, J. Faus, R. Ruiz, E. Sin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 613. (b) G. De Munno, M. Julve, G. Viau, F. Lloret, J. Faus, D. Viterbo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1748. (c) F. Lloret, G. De Munno, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz, A. Caneschi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 135.

- ²⁶ O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, 423, 705.
- ²⁷ H. Iwamura, N. Koga, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 346.
- ²⁸ (a) Y. Journaux, R. Ruiz, A. Aukauloo, Y. Pei, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1997**, 305, 193. (b) R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, Y. Journaux, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 193–195, 1069. (c) S. Decurtins, R. Pellaux, G. Antorrena, F. Palacio, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190–192, 841. (d) O. Kahn, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 647. (e) M. Pilkington, M. Gross, P. Franz, M. Biner, S. Decurtins, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, *J. Sol. State Chem.*, **2001**, 159, 262.
- ²⁹ (a) M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scullier, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190–192, 1023. (b) V. Marvaud, J. M. Herrera, T. Barilero, F. Tuyères, R. Garde, A. Scullier, C. Decroix, M. Cantuel, C. Desplanches, *Monatsh. Chem.*, **2003**, 134, 149. (c) M. Julve *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2691–2729. (d) L. M. C. Beltran, J. R. Long, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 325.
- ³⁰ (a) O. Kahn, *Adv. Inorg. Chem.*, **1995**, 43, 179. (b) M. Pilkington, S. Decurtins, in *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*. J. A., McCleverty, T. J. Meyer, Elsevier: Oxford, **2004**, Vol. 6, p. 247.
- ³¹ (a) H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6738. (b) H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science*, **1993**, 261, 447.
- ³² (a) J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. Wernsdorfer, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 14218. (b) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Martí-Gastaldo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14987.
- ³³ (a) E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1597. (b) E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, M. A. Novak, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 2054.
- ³⁴ R. Ruiz, I. Castro, E. Pardo, J. Ferrando-Soria, J. Cano, F. Lloret, M. Julve. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2011**, 22, 5, 976–986.
- ³⁵ S. Ferrer, F. Lloret, I. Bertomeu, G. Alzuet, J. Borrás, S. García-Granda, M. Liu-González, J. Haasnoot, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 5821.

CAPÍTULO I

DISEÑO DE CADENAS IMÁN

INTRODUCCIÓN

Fundamentos.

Durante las tres últimas décadas, las cadenas magnéticas han sido intensamente estudiadas dentro del campo del magnetismo molecular con el fin de diseñar nuevos imanes de base molecular debido a la posibilidad de conseguir un orden magnético tridimensional a través de interacciones *intercadena*.¹ Dependiendo de la naturaleza de los centros magnéticos (ión metálico y/o radical orgánico), éstas pueden clasificarse como cadenas homo- y heterobimetálicas o cadenas metal-radical.²

El descubrimiento en 2001 de efectos de histéresis molecular en cadenas magnéticas que no están asociados a un ordenamiento magnético tridimensional, sino a un fenómeno de relajación magnética lenta propia de la cadena, ha abierto nuevas perspectivas en este campo.³ De este modo, la presencia de una relajación lenta de la magnetización se observó por primera vez en complejos polinucleares discretos,⁴ conocidos como moléculas imán ("single molecule magnets", SMMs). Estos sistemas han permitido estudiar los fenómenos de histéresis molecular⁵ y el efecto túnel de la magnetización,⁶ ambos debidos a una lenta relajación magnética. El magnetismo molecular proporciona así nuevos campos de investigación cada vez más complejos e interesantes y con potenciales aplicaciones en nanociencia y nanotecnología. Así, la presencia de efectos de relajación magnética lenta en compuestos 0D y 1D, en ausencia de orden magnético tridimensional, abre la excitante posibilidad de almacenar información en una red de centros magnéticos.⁷ Ello permitiría una drástica reducción de la dimensionalidad de la unidad de memoria magnética, lo cual aumentaría de manera importante la capacidad de almacenar información por unidad de superficie con respecto a los materiales convencionales 2D y 3D.

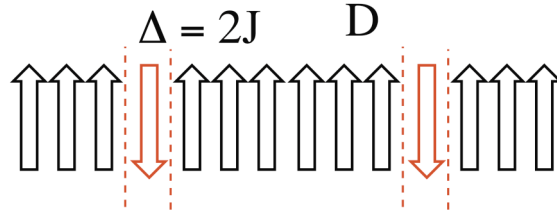
En efecto, una cadena con anisotropía magnética de tipo Ising, ferro o ferrimagnética, debería presentar una divergencia exponencial del tiempo de relajación de la magnetización al disminuir la temperatura, tal y como sugirió Glauber en 1963.⁸ La energía de activación (U_{eff}) y el tiempo de relajación (τ) dependen de la constante de acoplamiento de canje *intracadena* (J) y del parámetro de anisotropía magnética (D_T), (ecs. 1 y 2).^{6c}

$$U_{eff} = (2J + |D_T|)S_T^2/k_B \quad (1)$$

$$\tau(T) = \tau_0 \exp[(2J + |D_T|)S_T^2/(k_B T)] \quad (2)$$

Aunque esta teoría se conoce desde hace más de cuarenta años, los primeros ejemplos de cadenas imán ("single chain magnets", SCMs) sólo se han empezado a publicar en los últimos años. Esto obedece a los restrictivos requisitos que debe cumplir un compuesto monodimensional para poder presentar dicho comportamiento. Por una parte, debe existir un eje de fácil imantación, y por otro, se requiere un valor de la relación J/J' mayor de 10^4 (siendo J y J' las constantes de acoplamiento *intra* e *intercadena*, respectivamente).

Cuando se aborda el estudio teórico de SCMs, el primer aspecto a tener en cuenta es si las propiedades magnéticas *estáticas* están de acuerdo con el modelo 1D de Ising o con el anisotrópico de Heisenberg. El segundo aspecto a tener en cuenta es entender las propiedades magnéticas *dinámicas* responsables de la lenta relajación de la magnetización mientras se vuelve al estado termodinámico fundamental $M = 0$, mediante un estudio de su dependencia con la temperatura.⁹



Esquema I.1. Ilustración del fenómeno de relajación de la magnetización en cadenas imán.

Propiedades magnéticas estáticas de cadenas imán. Aunque los modelos de cadenas de Heisenberg e Ising han sido ampliamente usados en trabajos teóricos, hay que remarcar que el estudio de sistemas reales requiere en muchos casos de un Hamiltoniano más complejo.⁹ En gran parte de los ejemplos de SCMs de la bibliografía, la anisotropía del ión aislado es importante y debe ser incluida en el Hamiltoniano de Heisenberg (ec. 3):

$$H = -J \sum_{i=-\infty}^{+\infty} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} + D \sum_{i=-\infty}^{+\infty} S_{iz}^2 \quad (3)$$

siendo J la interacción magnética entre unidades de espín S_i a lo largo de la cadena, D la anisotropía del ión aislado de una unidad magnética S_i , y S_{iz} la proyección del espín S_i .

En 1975, Loveluck *et al.* describieron las propiedades magnéticas deducidas a partir de este modelo.¹⁰ En el caso de una anisotropía uniaxial [z es el eje de fácil imantación y $D < 0$], la longitud de correlación, ξ , diverge exponencialmente al bajar la temperatura como en el modelo de Ising, y los dominios orientados a largo alcance de 2ξ de longitud a lo largo de la cadena están separados por estrechas barreras de dominios (Esquema I.1).

En esta situación, la susceptibilidad de la cadena a bajas temperaturas se puede expresar mediante la ec. 4:

$$\chi T / C = \exp(\Delta_\xi / k_B T) \quad (4)$$

donde Δ_ξ es la energía para crear una barrera de dominio, C es la constante de Curie por unidad magnética, y k_B es la constante de Boltzman. Por lo tanto, cuando la anisotropía magnética es uniaxial, la representación gráfica de los datos experimentales de $\ln(\chi T)$ vs $1/T$ nos dará una línea recta, con una pendiente directamente relacionada con Δ_ξ . Una vez nos encontramos en este punto, la siguiente cuestión importante que debemos abordar es cómo podemos expresar Δ_ξ como función de los parámetros del Hamiltoniano J y D . De hecho, la respuesta a esta cuestión para un caso general no es fácil, y sólo se han podido describir los dos

casos límites (Ising y Heisenberg) y fue en 1973 por B. Barbara.¹¹ En este trabajo se discute la forma y la energía de las barreras de dominio en los sistemas 1D. En particular, la energía para crear barreras de dominios en el límite Ising ($|D/J| > 4/3$) se expresa según la ec. 5:

$$\Delta_{\xi} = 2|J|S^2 \quad (5)$$

mientras que en el límite de Heisenberg ($|D| \ll |J|$) se obtiene mediante la ec. 6:

$$\Delta_{\xi} \approx 2S^2 \sqrt{|JD|} \quad (6)$$

Entre estos dos límites, la energía para crear barreras de dominios es una función compleja de S , D , y J .

Propiedades magnéticas dinámicas de cadenas imán. La forma más fácil para describir la dinámica de cadenas magnéticas reside en los modelos estocásticos.¹² En 1963, Glauber aportó la primera estadística dependiente del tiempo de una cadena tipo Ising usando las funciones estocásticas del tiempo, como modelo de espines interactuando en contacto con un baño térmico que espontáneamente provoca el cambio de sentido de los espines.⁸ La aproximación de Glauber conduce a una disminución exponencial de la magnetización y por lo tanto un único tiempo de relajación (τ) según la ec. 7:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 - \tanh\left(\frac{\Delta_{\xi}}{k_B T}\right)} \quad (7)$$

donde $\Delta_{\xi} = 2|J|S^2$ y τ_0 representa el tiempo característico para cambiar de sentido una unidad de espín aislada magnéticamente. En la aproximación de baja temperatura, y para interacciones ferromagnéticas a lo largo de la cadena, el tiempo de relajación puede ser simplificado mediante la ec. 8:

$$\tau = \frac{\tau_0}{2} \exp\left(\frac{2\Delta_{\xi}}{k_B T}\right) \quad (8)$$

En el modelo de Glauber, τ_0 es un parámetro que no depende de la temperatura.¹³ En un caso más general, τ_0 depende sin embargo de la temperatura y especialmente cuando la teoría se compara con los datos magnéticos experimentales. En muchos de los casos de SCMs,^{6c} se utiliza la anisotropía del modelo de Heisenberg en el límite $|D/J| > 4/3$. En esta aproximación, τ_0 describe el tiempo característico para cambiar de sentido un sólo espín anisotrópico dentro de los estrechos dominios de barreras, donde éste no siente un campo local. De acuerdo con el Hamiltoniano de Heisenberg, la energía para reorientar un espín se expresa mediante la ec. 9:

$$\Delta_A = |D|S^2 \quad (9)$$

admitiendo que τ_0 se ajusta a una ley de Arrhenius (ec. 10):

$$\tau_0(T) = \tau_i \exp\left(\frac{\Delta_A}{k_B T}\right) \quad (10)$$

donde τ_i es el tiempo característico del espín en contacto con el baño térmico, en ausencia de una barrera de energía. Cuando se sustituye la ec. 10 en la de la aproximación de baja temperatura, el tiempo de relajación para una SCM viene dado por la ec. 11:

$$\tau(T) = \frac{\tau_i}{2} \exp\left[\frac{(2\Delta_\xi + \Delta_A)}{k_B T}\right] \quad (11)$$

La barrera de activación ($\Delta_{\tau 1}$) se expresa según la ec. 12:

$$\Delta_{\tau 1} = 2\Delta_\xi + \Delta_A \quad (12)$$

Este resultado es general ya que no tiene en cuenta la dependencia térmica de la correlación magnética. Sin embargo, la ecuación anterior fue verificada para una cadena de tipo Ising, dando como expresión resultante la ec. 13:

$$\Delta_{\tau 1} = 4|J|S^2 + |D|S^2 \quad (13)$$

Estrategias de obtención y clasificación. El primer ejemplo de cadena ferrimagnética con comportamiento de cadena imán fue publicado por Gatteschi¹⁹ en 2001, confirmando la predicción de Glauber para compuestos unidimensionales. Este compuesto de fórmula $\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})$ está formado por unidades $\text{Co}(\text{hfac})_2$ alternadas con radicales orgánicos nitronil nitróxido a lo largo de una cadena helicoidal (Figura I.1.).

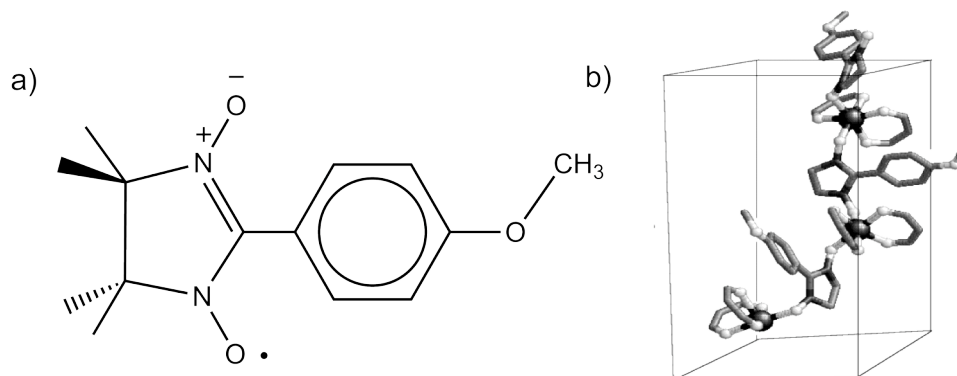


Figura I.1. (a) Radical nitronilo nitróxido. (b) Estructura cristalina de la cadena $\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})$.

Existe un acoplamiento antiferromagnético entre el ión Co^{II} de espín alto ($S = 3/2$) fuertemente anisótropo y el radical NITPhOMe ($S = 1/2$). A baja temperatura, debido a que únicamente está poblado el doblete de Kramer fundamental resultado del acoplamiento espín-orbita ($S = 3/2 \leftrightarrow L = 1$), el espín del ión Co^{II} se puede considerar como un espín efectivo $S_{\text{eff}} = 1/2$ con valores de g

significativamente diferentes de 2.0. La no compensación de los momentos magnéticos del ión Co^{II} y el radical da lugar a cadenas ferrimagnéticas.

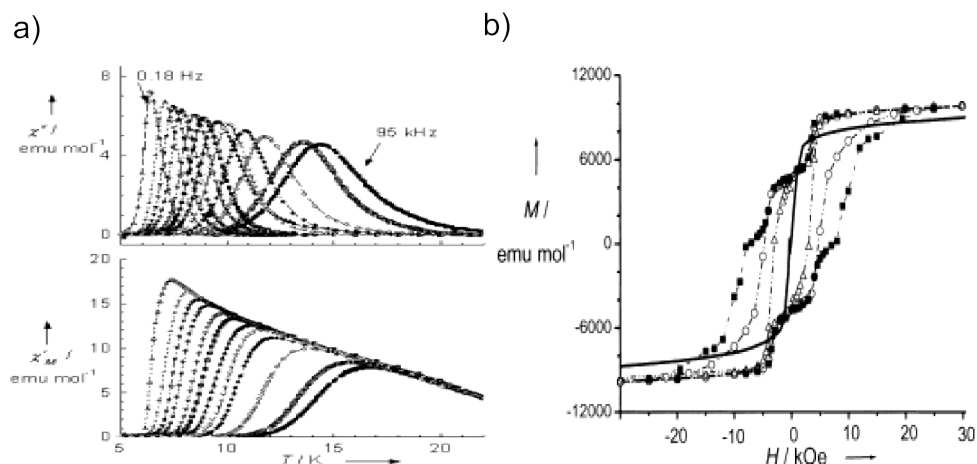


Figura 1.2. (a) Dependencia con la temperatura de χ' y χ'' de $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]$. (b) Ciclos de histéresis medidos en un monocristal.

En este compuesto, la susceptibilidad magnética AC se muestra fuertemente dependiente de la frecuencia por debajo de 17 K, observándose máximos tanto para χ' como para χ'' (Figura 1.2a). Además, presenta la mayor temperatura de bloqueo (T_B) observada hasta la fecha. Finalmente, se observan ciclos de histéresis por debajo de la temperatura de bloqueo con escalones característicos de la existencia de efecto túnel cuántico de la magnetización (Figura 1.2b).

A lo largo de los últimos años se han publicado numerosos ejemplos de SCMs. Así pues, a pesar de todas las condiciones restrictivas que existen para que se pueda dar un comportamiento SCM en cadenas magnéticas, la creatividad del químico ha permitido vencer dichos límites. A continuación, se detallan las diversas estrategias sintéticas que se han utilizado para obtener SCMs.

Diseño de SCMs a partir de SMMs. En esta aproximación se usan SMMs como unidades de espín anisotrópico uniaxial lo que permite entender las propiedades estáticas y dinámicas del comportamiento SCM a partir de las propiedades intrínsecas conocidas de los correspondientes SMMs utilizados como precursores. Aunque se conocen numerosos ejemplos de SMMs, la elección de SMMs que tengan posiciones de coordinación vacantes, capaces de ensamblarse con otros grupos espaciadores, no es tarea fácil. Ejemplos relevantes de esta aproximación son las cadenas en zig-zag obtenidas por los grupos de investigación de Miyasaka y Clérac de fórmula general $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(5\text{-Rsaltmen})_2\text{-Ni}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{L}')_x]\text{A}_2$ [5-Rsaltmen²⁻ = N,N'-(1,1,2,2-tetrametiletileno)bis(5-Rsalicilidenoiminato) con R = H y MeO; L = piridina-2-aldoximato (miao), 1-etilimidazol-2-aldoximato (eiao); L' = piridina, 4-picolina, 4-tert-butilpiridina y N-metilimidazol ($x = 2$) o L' = 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina ($x = 1$), con A = ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , ReO_4^- y BPh_4^-].²⁰

Diseño de SCMs usando complejos uniaxialmente anisotrópicos. En esta aproximación se utilizan complejos de iones metálicos hexacoordinados tales como

Co^{II} , Mn^{III} , o Ln^{III} , que exhiben anisotropía uniaxial y posiciones de coordinación disponibles. La organización de este tipo de complejos con ligandos orgánicos puente diamagnéticos o paramagnéticos (radicales orgánicos) permite obtener cadenas con espines iguales o diferentes interaccionando ferro- o antiferromagnéticamente.²¹ A priori, la elección de precursores que se puedan ensamblar en una dirección a través, por ejemplo, de ligandos puente lineales no es una tarea fácil debido a la necesidad de funcionalizar el precursor y los cambios estructurales impredecibles que pueden ocurrir en procesos como el de polimerización. Ello se ilustra mediante el complejo de cobalto(II) de fórmula $[\text{Co}(\text{bt})(\text{N}_3)_2]$ (bt = 2,2'-bitiazolina), donde el puente azida da lugar a cadenas ferromagnéticas helicoidales de iones Co^{II} de alto espín.²²

Diseño de SCMs mediante la estrategia del complejo como ligando. En este caso, se utilizan complejos metálicos como precursores capaces de actuar como ligandos coordinándose a otros iones metálicos dando lugar a cadenas heterobimetálicas ferro- o ferrimagnéticas, dependiendo del signo del acoplamiento magnético entre los iones metálicos. Ejemplos relevantes de esta aproximación son las cadenas con puente cianuro $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}(\text{CN})_4]_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [L = 2,2'-bipiridina (bpy) y 1,10-fenantrolina (phen) con $n = 4$, y L = 2,2'-bipiridina (bpym) con $n = 6$].^{23,24} Estas cadenas de tipo cinta 4,2 presentan un acoplamiento ferromagnético entre los iones Fe^{III} de bajo espín y Co^{II} de alto espín.

Cadenas imán como ejemplo de materiales multifuncionales.

La síntesis y el diseño de Materiales Moleculares Magnéticos Multifuncionales (M_4) se ha convertido en los últimos años en una área de investigación de gran interés, y ha abierto una infinidad de posibilidades en los materiales magnéticos de base molecular.¹⁴⁻¹⁸ Esta nueva clase de materiales que además de poseer propiedades magnéticas, presentan una o más propiedades físicas independientes incluye una gran variedad, y a menudo, muy diferentes tipos de compuestos. Estos pueden clasificarse en dos categorías principales: una en la cual las propiedades magnéticas se pueden modificar mediante la aplicación de un estímulo externo (luz, presión o temperatura) como ocurre en los compuestos fotomagnéticos¹⁴ y de transición de espín,¹⁵ y otra en la cual hay coexistencia de dos propiedades, como por ejemplo en los conductores magnéticos,¹⁶ o una tercera categoría más rara aunque más interesante es aquella donde se observa, una interacción entre ambas propiedades para dar una tercera, como por ejemplo aquellos imanes quirales¹⁷ que presenten dicroísmo magneto-quiral¹⁸. Este último caso que resulta de gran interés ocurre cuando coexisten una asimetría espacial y un momento magnético en un material.

Como es bien conocido la única propiedad física que distingue a dos enantiómeros de un objeto quiral respecto de una mezcla racémica es su capacidad para desviar el plano de la luz polarizada, siendo el ángulo de rotación de signo contrario para cada uno de los enantiómeros (Efecto Cotton). Una fenomenología similar ocurre cuando un haz de luz polarizada entra en un medio magnético (Efecto Faraday). Cuando las dos simetrías se rompen simultáneamente, por ejemplo, para un medio que posee un momento magnético y una asimetría espacial, el dicroísmo magneto-quiral puede tener lugar. Así si sobre un compuesto quiral y

que presenta un momento magnético se hace incidir un haz de luz no polarizada (a diferencia de los efectos Cotton y Faraday), se produce una desviación del haz de luz.

Por todo lo comentado, la inserción de una nueva propiedad física como es la quiralidad a las ya de por si interesantes cadenas imán, podría dar lugar a un nuevo tipo de material multifuncional con fascinantes propiedades como el ya comentado dicroísmo magneto-quiral.

I.A. CADENAS IMÁN CON LIGANDOS PUENTE OXAMATO.

I.A.1. Antecedentes y Objetivos.

Dentro de la llamada estrategia del complejo como ligando para obtener cadenas imán (ver Introducción), se encuentra la utilización de oxamatocomplejos precursores para el diseño de cadenas heterobimetálicas. Esta estrategia sintética se empezó a estudiar y desarrollar por Kahn²⁵, Journaux y Lloret *et al.*²⁶ a finales de los años 80. Estos estudios mostraron que los ligandos bis(oxamatos) alquil- o arilsustituídos eran ligandos selectivos para los iones Cu(II). La estabilidad en disolución de los correspondientes complejos de cobre(II), sus buenas propiedades coordinantes a través del grupo oxamato y su marcada habilidad para transmitir interacciones magnéticas entre centros magnéticos vecinos, así como la gran facilidad de funcionalización hacen de ellos unos precursores magníficos para obtener complejos que actúen como ligandos, muy convenientes y versátiles en el campo del magnetismo molecular.

Como continuación del trabajo pionero del grupo de Kahn en la obtención de cadenas heterobimetálicas con puente oxamato, Pardo *et al.*²⁷ recientemente exploraron una aproximación racional para obtener SCMs usando ligandos monooxamato arilsustituídos. Esta aproximación, se basa en 2 aspectos claves: (i) la funcionalización del anillo aromático del precursor de cobre(II) (patrón de sustitución, impedimentos estéricos) y (ii) la anisotropía del metal al que se coordina este precursor. Así pues, se obtuvieron SCMs a partir de complejos mononucleares de cobre(II) $[\text{CuL}_2]^{2-}$ [L = N-2-metil-feniloxamato (2-Mepa), N-2,6-dimetil-feniloxamato (2,6-Me₂pa) y N-2,4,6-trimetil-feniloxamato (2,4,6-Me₃pa)] (Figura I.3a), los cuales actúan como ligandos bis-bidentados frente a metales de transición divalentes como Mn^{II} o Co^{II} en agua o dimetilsulfóxido como disolvente. Las estructuras cristalinas de los compuestos $\text{CoCu}(2,6\text{-Me}_2\text{pa})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ y $\text{CoCu}(2,4,6\text{-Me}_3\text{pa})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ evidenciaron la formación de cadenas en zig-zag

o lineales, respectivamente, dependiendo del tipo de precursor utilizado (Figura I.3b).

Ambas series de cadenas $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ y $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ presentaban un comportamiento ferrimagnético 1D con un acoplamiento antiferromagnético intracadena moderadamente fuerte entre los iones Cu^{II} y M^{II} ($\text{M} = \text{Mn}$ y Co) a través del puente oxamato ($-J = 24.7\text{--}45.8\text{ cm}^{-1}$). Sin embargo, sólo las cadenas $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ presentan una relajación lenta de la magnetización típica de SCMs como consecuencia del carácter fuertemente anisótropo del ion Co^{II} . Además, se observó un aumento del valor de T_{B} al aumentar el número de sustituyentes metilo en el anillo bencénico y al sustituir el H_2O por DMSO como ligando coordinante y/o solvato ($T_{\text{B}} = 2.1\text{--}3.5\text{ K}$). Ello estaría relacionado con el aumento de la separación entre cadenas y, por tanto, de la disminución en el valor del acoplamiento magnético *intercadena* J' .

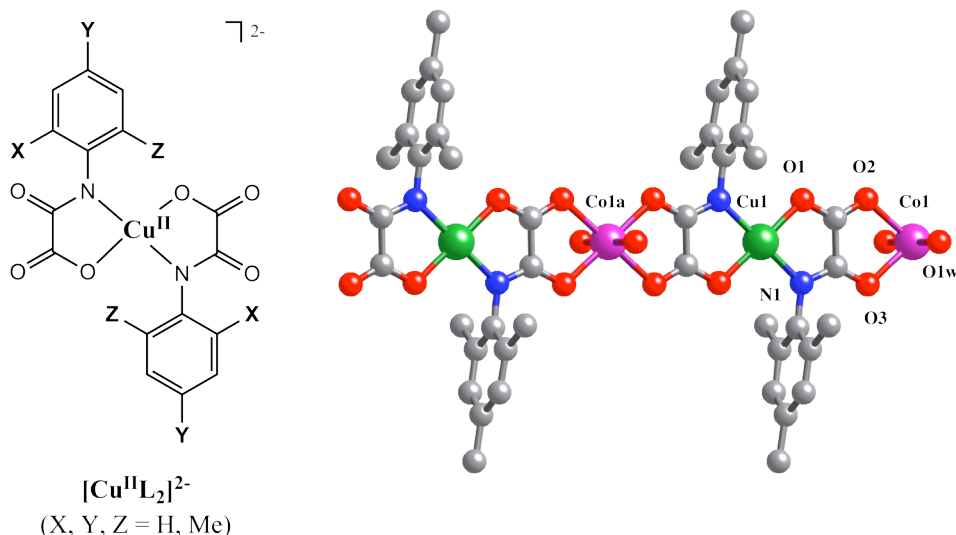


Figura I.3. (a) Complejos mononucleares $[\text{CuL}_2]^{2-}$ ($\text{L} = 2\text{-Mepa}$, $2,4\text{-Me}_2\text{pa}$ y $2,4,6\text{-Me}_3\text{pa}$). (b) Estructura cristalina de la cadena $\text{CoCu}(\text{Me}_3\text{pa})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Como continuación de este trabajo, en esta memoria de tesis se describe la síntesis, la caracterización física y estructural y las propiedades magnéticas de una nueva serie de cadenas heterobimetálicas obtenidas por reacción de los oxamatocomplejos precursores de cobre(II) $[\text{CuL}_2]^{2-}$ [$\text{L} = N\text{-}2,4\text{-dimetil-feniloxamato}$ ($2,4\text{-Me}_2\text{pa}$), $N\text{-}2,5\text{-dimetil-feniloxamato}$ ($2,5\text{-Me}_2\text{pa}$), $N\text{-}2,6\text{-dimetil-feniloxamato}$ ($2,6\text{-Me}_2\text{pa}$), $N\text{-}2,6\text{-dietil-feniloxamato}$ ($2,6\text{-Et}_2\text{pa}$) y $N\text{-}2,6\text{-diisopropil-feniloxamato}$ ($2,6\text{-iPr}_2\text{pa}$)] con diferentes cationes metálicos, tales como manganeso(II) y cobalto(II), utilizando disolventes potencialmente coordinantes como dimetilformamida o dimetilsulfóxido (Figura I.4). Estos sistemas presentan una gran flexibilidad debido a la posibilidad de variar el tamaño y posición de los sustituyentes del ligando puente, lo que permite estudiar su influencia en el comportamiento SCM. La investigación en este tipo de materiales se centra en la actualidad en buscar compuestos que presenten una mayor temperatura de bloqueo. Por un lado, se trata de aumentar el acoplamiento magnético *intracadena* (J) y, por otro lado, disminuir el acoplamiento magnético *intercadena* (J').²⁸

El primer objetivo del presente trabajo de investigación es conseguir una nueva serie de cadenas $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ con puente oxamato que presenten un comportamiento SCM, aprovechando la gran anisotropía magnética del ión Co^{II} hexacoordinado y la conocida eficacia del puente oxamato para transmitir la interacción magnética intracadena (J).

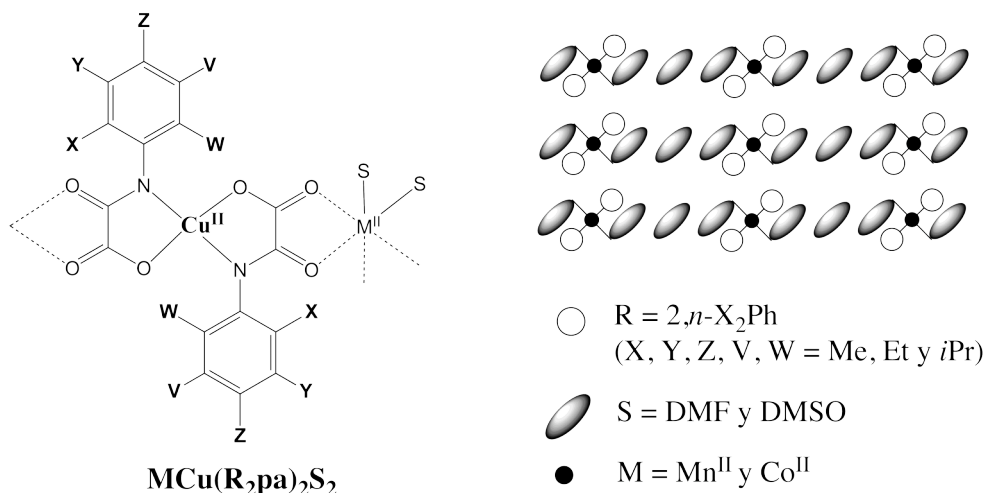
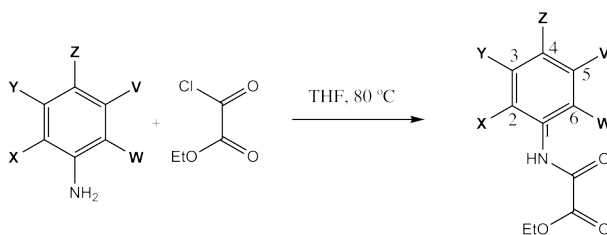


Figura I.4. Estrategia de diseño de cadenas imán $\text{M}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ con puente oxamato ($\text{M} = \text{Mn}$ y Co).

El segundo objetivo es estudiar la variación de la temperatura de bloqueo (T_B) en función de la separación entre cadenas mediante el uso de ligandos oxamato estéricamente impedidos con sustituyentes voluminosos y/o disolventes orgánicos que actúen como ligando coordinante y/o solvato aislando las cadenas entre sí, con objeto de disminuir la interacción magnética intercadena (J') (Figura I.4).

I.A.2. Síntesis y Caracterización general.

Ligandos. Los ligandos *N*-fenil-oxamatos dialquil-sustituídos se sintetizaron mediante la condensación directa de cloruro de etil oxalilo con los correspondientes derivados dialquílicos de la anilina en THF a 80°C (Esquema I.2). Éstos se aislaron como derivados ésteres etílicos HETL con excelentes rendimientos (80–90%) (Sección experimental).



Esquema I.2. Síntesis de los ligandos.

Los ligandos fueron caracterizados mediante espectroscopia ^1H RMN (Tabla I.1).

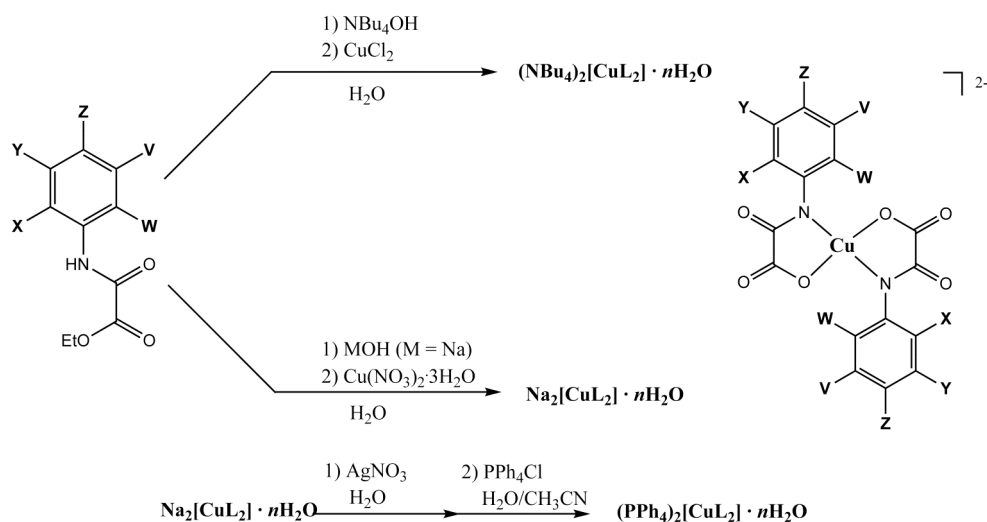
Tabla I.1. Datos de espectroscopia ^1H RMN de los ligandos en DMSO deuterado ^[a].

Ligando	$\delta(\text{H-2})$	$\delta(\text{H-3})$	$\delta(\text{H-4})$	$\delta(\text{H-5})$	$\delta(\text{H-6})$
HEt[2,4-Me ₂ pa]	-	6.82 (s)	-	6.78 (d)	6.94 (d)
HEt[2,5-Me ₂ pa]	-	6.98 (d)	7.12 (d)	-	7.14 (s)
HEt[2,6-Me ₂ pa]	-	7.12 (d)	7.10 (t)	7.12 (d)	-
HEt[2,6-Et ₂ pa]	-	7.12 (d)	7.20 (t)	7.12 (d)	-
HEt[2,6- <i>i</i> Pr ₂ pa]	-	7.16 (d)	7.28 (t)	7.16 (d)	-

[a] Los desplazamientos químicos aparecen en δ (ppm) frente al TMS

Complejos mononucleares de cobre(II). Los oxamatocomplejos mononucleares de cobre(II) dianiónicos de fórmula $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2-}$ se aislaron como sales de cationes inorgánicos ($\text{A} = \text{Na}^+$) y orgánicos ($\text{A} = \text{PPh}_4^+$ y NBu_4^+), de composición química $\text{A}_2[\text{Cu}(\text{L})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Esquema I.3 y Tabla I.2).

Los complejos $\text{Na}_2[\text{CuL}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron por desprotonación e hidrólisis del ligando HETL con NaOH y posterior complejación con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (estequiometría Cu:L 1:2) en agua. Los complejos $(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu}(\text{L})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron por desprotonación e hidrólisis del ligando HETL con NBu_4OH seguida de complejación con CuCl_2 (estequiometría Cu:L 1:2) en agua, y extracción en agua/diclorometano. Los complejos $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{L})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se prepararon por metátesis de la sal de sodio mediante precipitación de la sal de Ag^+ correspondiente, seguida de extracción con una cantidad estequiométrica de PPh_4Cl en agua/acetonitrilo. Se obtuvieron cristales válidos para difracción de rayos-X de los complejos $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(2,6\text{-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(2,6\text{-Et}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mediante recristalización en ACN (ver descripción de las estructuras).



Esquema I.3. Síntesis de los complejos mononucleares de Cu^{II} .

Los complejos fueron caracterizados mediante análisis elemental (C, H y N) y espectroscopía IR (Tabla I.2). Los complejos $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,6-Et}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,6-}i\text{Pr}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X sobre monocristal.

Tabla I.2. Datos químico-físicos^[a] de los complejos mononucleares de Cu^{II} .

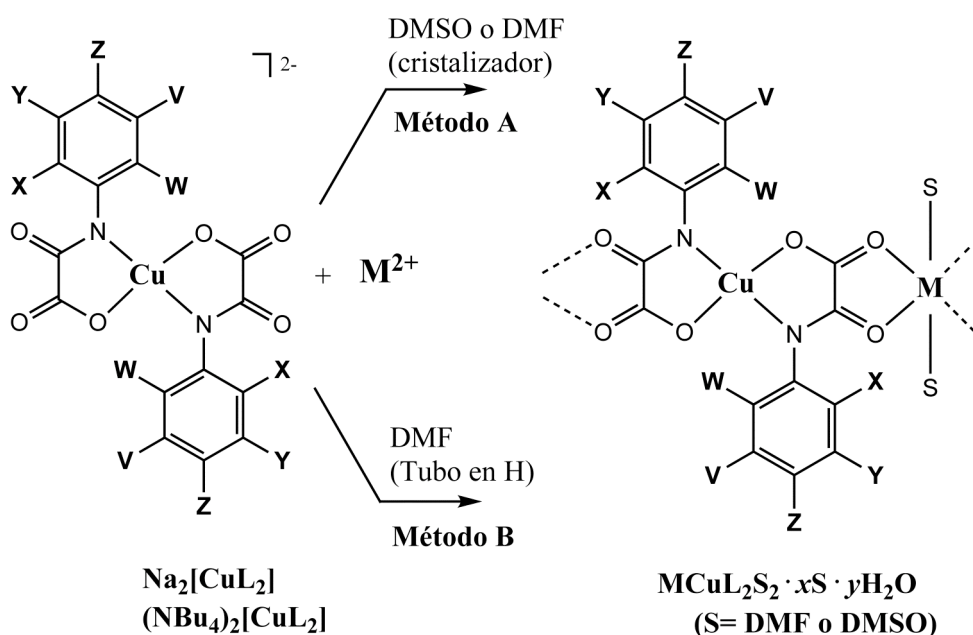
Complejo	Color	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] ^[b]	Rend. [%]	C [%]	H [%]	N [%]
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{2,4-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Verde	1633, 1640	75	45.31 (45.49)	4.16 (4.17)	5.24 (5.31)
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,4-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Violeta	1619, 1637	94	64.70 (64.59)	10.02 (9.79)	5.92 (5.79)
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{2,5-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Verde	1597, 1633	76	45.34 (45.49)	4.20 (4.17)	5.19 (5.31)
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,5-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Violeta	1602, 1642	95	64.72 (64.59)	9.93 (9.79)	5.99 (5.79)
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Verde	1624, 1655	80	45.13 (45.49)	4.26 (4.17)	5.33 (5.31)
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Azul	1620, 1649	71	64.52 (64.63)	9.67 (9.73)	5.73 (5.80)
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Violeta	1617	68	71.11 (7.47)	5.23 (5.53)	2.31 (2.35)
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{2,6-Et}_2\text{pa})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Azul	1583, 1613	85	46.43 (46.45)	5.41 (5.48)	4.39 (4.52)
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,6-Et}_2\text{pa})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Violeta	1611, 1649	97	61.64 (61.42)	10.19 (10.12)	5.28 (5.12)
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,6-Et}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Violeta	1610, 1633	86	71.20 (71.08)	5.88 (5.76)	2.32 (2.30)
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{2,6-}i\text{Pr}_2\text{pa})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Violeta	1619, 1647	85	49.13 (49.75)	3.56 (3.71)	4.19 (4.15)
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,6-}i\text{Pr}_2\text{pa})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Violeta	1615, 1646	82	62.80 (62.60)	10.45 (10.33)	4.98 (4.87)
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,6-}i\text{Pr}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Violeta	1613, 1641	86	72.00 (71.67)	6.02 (6.13)	2.42 (2.20)

[a] Los valores requeridos se dan entre paréntesis. [b] En KBr.

Cadenas Heterobimetálicas. Las cadenas heterobimetálicas de fórmula general $\text{MCuL}_2\text{S}_2 \cdot x\text{S} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ y Co ; $\text{L} = \text{2,4-Me}_2\text{pa}$, $\text{2,5-Me}_2\text{pa}$, $\text{2,6-Me}_2\text{pa}$, $\text{2,6-Et}_2\text{pa}$ y $\text{2,6-}i\text{Pr}_2\text{pa}$ y $\text{S} = \text{DMF}$ y DMSO) (Tabla I.3) se sintetizaron mediante la reacción estequiométrica (1:1) de las sales de sodio de los oxamatocomplejos mononucleares de cobre(II) precursores, Na_2CuL_2 , con las sales de nitrato de los iones metálicos divalentes, $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ de dos modos diferentes: (i) a 60°C en dimetilsulfóxido

(Esquema I.4, método A) y (ii) mediante difusión lenta de disoluciones de $(\text{NBu}_4)_2\text{CuL}_2$ y $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ en dimetilformamida en cada uno de los brazos de un tubo en H (Esquema I.4, método B).

Las dos series de cadenas heterobimetálicas de composición química $\text{MCuL}_2(\text{DMF})_2 \cdot x\text{DMF} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$, $y = 0-2.5$) [$\text{L} = 2,6\text{-Me}_2\text{pa}$, $\text{M} = \text{Mn}$ (**3a**) y Co (**3b**); $\text{L} = 2,6\text{-Et}_2\text{pa}$, $\text{M} = \text{Mn}$ (**4a**) y Co (**4b**) y $\text{L} = 2,6\text{-iPr}_2\text{pa}$, $\text{M} = \text{Mn}$ (**5a**) y Co (**5b**)] y $\text{MCuL}_2(\text{DMSO})_2 \cdot x\text{DMSO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-3$, $y = 0-3.5$) [$\text{L} = 2,4\text{-Me}_2\text{pa}$, $\text{M} = \text{Mn}$ (**1c**) y Co (**1d**); $\text{L} = 2,5\text{-Me}_2\text{pa}$, $\text{M} = \text{Mn}$ (**2c**) y Co (**2d**); $\text{L} = 2,6\text{-Me}_2\text{pa}$, $\text{M} = \text{Mn}$ (**3c**) y Co (**3d**); $\text{L} = 2,6\text{-Et}_2\text{pa}$, $\text{M} = \text{Mn}$ (**4c**) y Co (**4d**) y $\text{L} = 2,6\text{-iPr}_2\text{pa}$, $\text{M} = \text{Mn}$ (**5c**) y Co (**5d**)] se aislaron como polvos microcristalinos insolubles en DMF y DMSO tras enfriar en un cristalizador a temperatura ambiente. Usando este método sintético se obtuvieron monocristales de las cadenas cobre(II)–manganeso(II) **1c**, **2c** y **4c** en dimetilsulfóxido, siendo sólo en los dos primeros compuestos aptos los monocristales para difracción de rayos-X. Por otro lado, usando el método de difusión lenta en tubo en H se obtuvieron monocristales de las cadenas cobre(II)–manganeso(II) **4a** y **5a** en dimetilformamida adecuados para difracción de rayos-X.



Esquema I.4. Síntesis de cadenas $\text{M}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ ($\text{M} = \text{Mn y Co}$).

Tabla I.3. Cadenas heterobimetálicas de fórmula general $\text{MCuL}_2\text{S}_2 \cdot x\text{S} \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Complejo	L	M	S	x	y
1c	2,4-Me ₂ pa	Mn ^{II}	DMSO	2	1
1d	2,4-Me ₂ pa	Co ^{II}	DMSO	0.5	2.5
2c	2,5-Me ₂ pa	Mn ^{II}	DMSO	3	0
2d	2,5-Me ₂ pa	Co ^{II}	DMSO	0.5	2

3a	2,6-Me ₂ pa	Mn ^{II}	DMF	0	0
3b	2,6-Me ₂ pa	Co ^{II}	DMF	0	0
3c	2,6-Me ₂ pa	Mn ^{II}	DMSO	0	1
3d	2,6-Me ₂ pa	Co ^{II}	DMSO	1	2
4a	2,6-Et ₂ pa	Mn ^{II}	DMF	0	0
4b	2,6-Et ₂ pa	Co ^{II}	DMF	0	0
4c	2,6-Et ₂ pa	Mn ^{II}	DMSO	0	0
4d	2,6-Et ₂ pa	Co ^{II}	DMSO	1	2
5a	2,6- <i>i</i> Pr ₂ pa	Mn ^{II}	DMF	1	1
5b	2,6- <i>i</i> Pr ₂ pa	Co ^{II}	DMF	0	2.5
5c	2,6- <i>i</i> Pr ₂ pa	Mn ^{II}	DMSO	0.5	3.5
5d	2,6- <i>i</i> Pr ₂ pa	Co ^{II}	DMSO	0	0

La naturaleza química de estos compuestos se determinó mediante análisis elemental (C, H, N y S), microscopía electrónica de barrido (Mn, Co y Cu) y espectroscopía IR (Tabla I.4). El desplazamiento de las frecuencias C=O a energías más bajas cuando se comparan las cadenas heterobimetálicas con los correspondientes complejos precursores de cobre(II) indica la coordinación de los grupos carbonilo.

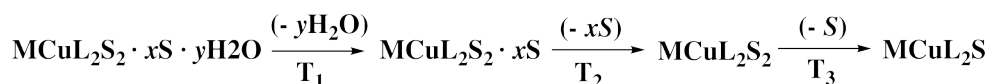
Tabla I.4. Datos químico-físicos^[a] de las cadenas heterobimetálicas.

Complejo	$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹] ^[b]	R. [%]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	M/Cu ^[c]
1c	1613	88	39.25 (40.45)	5.42 (5.33)	3.13 (3.37)	16.98 (15.43)	0.95
1d	1602	86	42.38 (40.29)	4.75 (5.14)	3.94 (3.76)	10.82 (10.76)	1.08
2c	1617	83	39.73 (40.42)	5.23 (5.43)	3.28 (3.14)	16.18 (17.98)	0.99
2d	1618	70	41.59 (40.78)	4.93 (5.06)	3.84 (3.87)	11.35 (10.81)	0.93
3a	1603, 1628	94	47.76 (48.26)	4.98 (4.98)	8.95 (8.66)	-	0.99
3b	1601, 1625	92	47.08 (47.97)	4.89 (4.95)	8.59 (8.60)	-	1.03
3c	1600, 1626	75	42.28 (42.70)	4.58 (4.78)	4.06 (4.15)	10.69 (9.50)	0.96
3d	1601, 1626	80	39.91 (40.28)	4.97 (5.20)	3.66 (3.61)	12.78 (12.41)	0.90

4a	1602, 1648	20	51.25 (51.24)	5.71 (5.73)	7.95(7.97)	-	1.07
4b	1601, 1646	94	50.39 (50.95)	5.54 (5.70)	7.18 (7.93)	-	0.98
4c	1601, 1626	68	46.61 (47.15)	5.24 (5.37)	4.08 (3.92)	8.70 (8.99)	0.95
4d	1600	93	43.17 (43.34)	5.78 (5.82)	3.29 (3.37)	11.54 (11.57)	0.92
5a	1603, 1630	25	52.13 (52.26)	6.70 (6.75)	8.16 (8.24)	-	0.97
5b	1601	98	49.05 (50.52)	6.24 (6.61)	5.93 (6.93)	-	1.02
5c	1602, 1637	72	47.94 (45.48)	6.24 (6.48)	3.53 (3.22)	11.20 (9.20)	0.94
5d	1603, 1608	77	47.79 (47.70)	6.02 (5.99)	3.61 (3.62)	8.33 (8.30)	0.95

[a] Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis. [b] En KBr. [c] Relación obtenida mediante microscopía electrónica de barrido.

Termogravimetrías. El análisis termogravimétrico de las dos familias de cadenas $\text{MCuL}_2(\text{DMF})_2 \cdot x\text{DMF} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$, $y = 0-2.5$) y $\text{MCuL}_2(\text{DMSO})_2 \cdot x\text{DMSO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-3$, $y = 0-3.5$) muestra una variedad de comportamientos diferentes dependiendo del número y la naturaleza de las moléculas de cristalización (Figuras I.5 y I.6 y Tabla I.5), tal como se ilustra en el Esquema I.5.



Esquema I.5. Patrón de comportamiento térmico en las cadenas heterobimetálicas.

Tabla I.5. Datos del análisis termogravimétrico de las cadenas heterobimetálicas.^[a]

Comp.	T ₁	m [%]	Nat.	T ₂	m [%]	Nat.	T ₃	m [%]	Nat.
1c	70	1.0 (2.0)	H ₂ O	170	25.0 (25.8)	3DMSO			
1d	70	7.5 (7.2)	2.5H ₂ O	125	4.5 (5.2)	0.5DMSO			
2c	-	-		170	25.5 (26.3)	3DMSO	255	9.0 (8.8)	DMSO
2d	70	5.5 (6.0)	2.5H ₂ O	125	9.8 (10.5)	DMSO	-	-	
3a	-	-		-	-		230	10.5 (11.3)	DMF

3b	-	-		-	-		-	-	
3c	60	1.5 (2.7)	H ₂ O	-	-		-	-	
3d	80	5.0 (4.6)	2H ₂ O	175	12.0 (10.0)	DMSO	-	-	
4a	-	-		-	-		-	-	
4b	-	-		-	-		-	-	
4c	-	-		-	-		290	10.0 (10.9)	DMSO
4d	65	4.0 (4.32)	2H ₂ O	175	10.0 (9.4)	DMSO	265	10.0 (9.4)	DMSO
5a	60	1.0 (2.1)	H ₂ O	150	15.5 (17.2)	2DMF	250	8.0 (8.6)	DMF
5b	70	5.5 (5.5)	2.5H ₂ O	-	-		-	-	
5c	80	6.0 (5.3)	2.5H ₂ O	150	5.5 (4.5)	0.5DMSO	255	10.5 (9.0)	DMSO
5d	-	-		-	-		225	11.0 (9.2)	DMSO

[a] Los valores esperados para el porcentaje de pérdida de peso (m) figuran entre paréntesis.

Así, la pérdida de las moléculas de agua de cristalización sucede en el intervalo de temperatura $T_1 = 60\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$. A continuación tiene lugar la pérdida de las moléculas de DMF o DMSO de cristalización en el intervalo de temperatura $T_2 = 125\text{--}175\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por último, una de las dos moléculas de DMF o DMSO coordinadas se pierde en el intervalo de temperatura $T_3 = 225\text{--}290\text{ }^{\circ}\text{C}$, justo antes de que ocurra la descomposición térmica del compuesto dando lugar a los correspondientes óxidos.

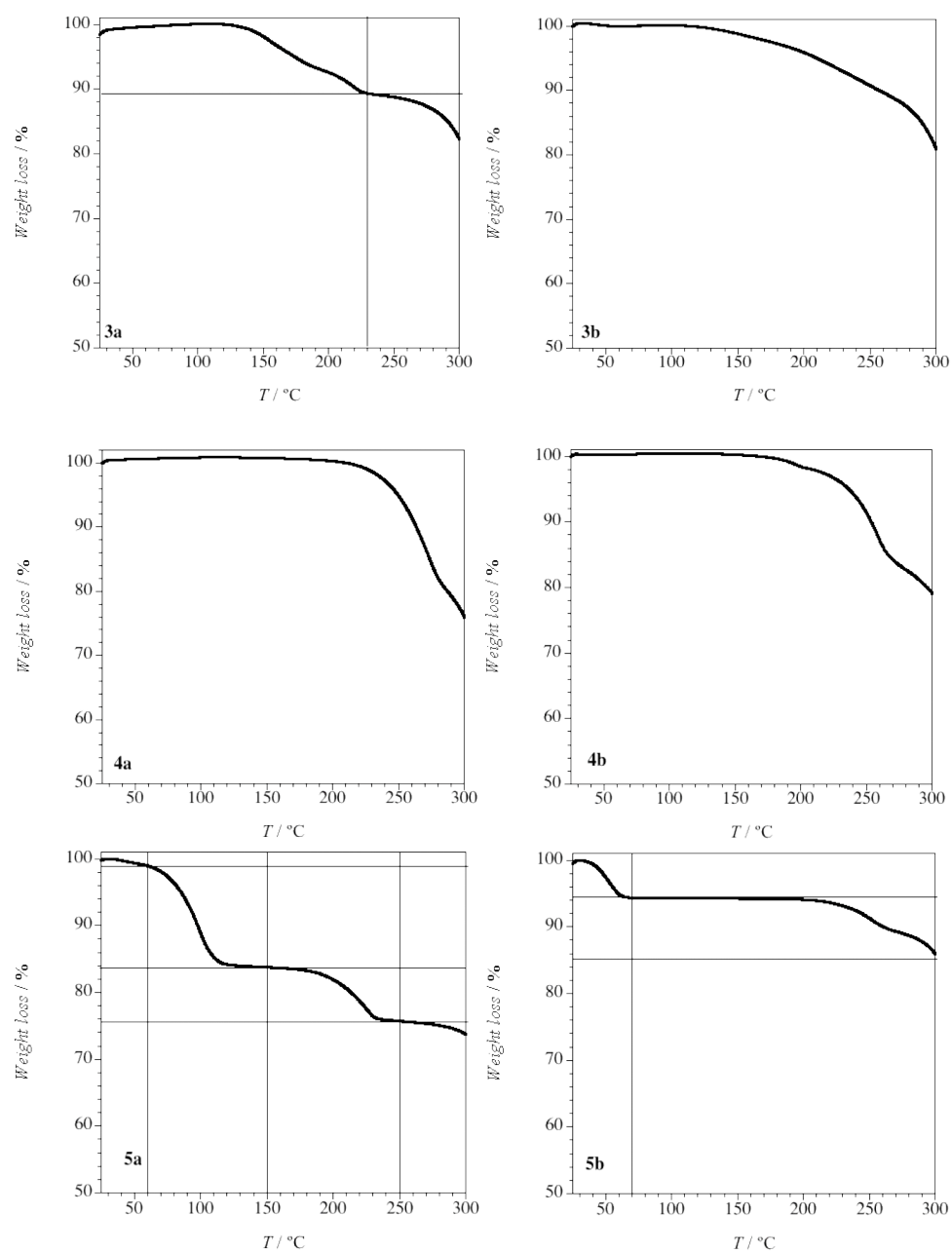
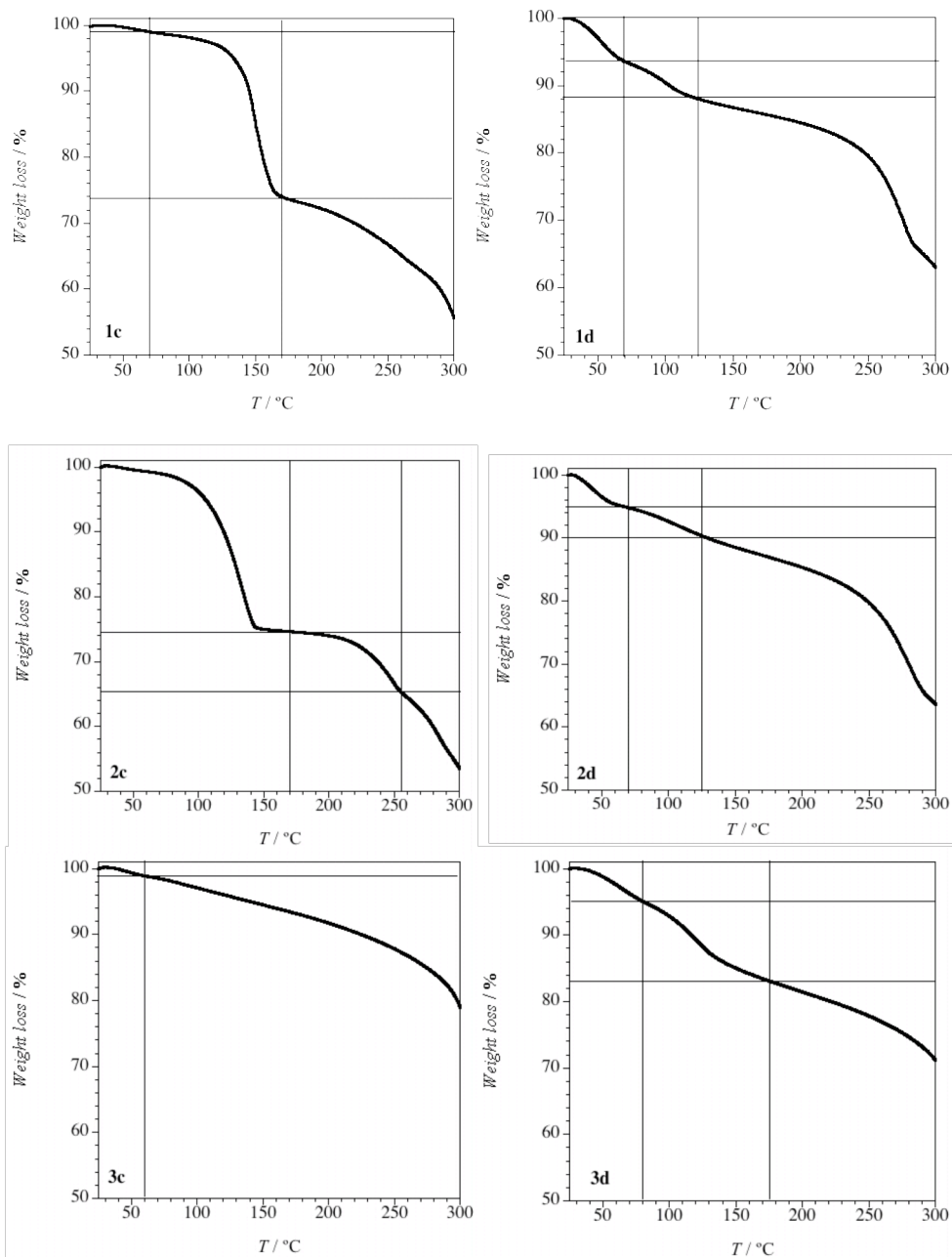


Figura I.5. Termogramas de las cadenas obtenidas en DMF.



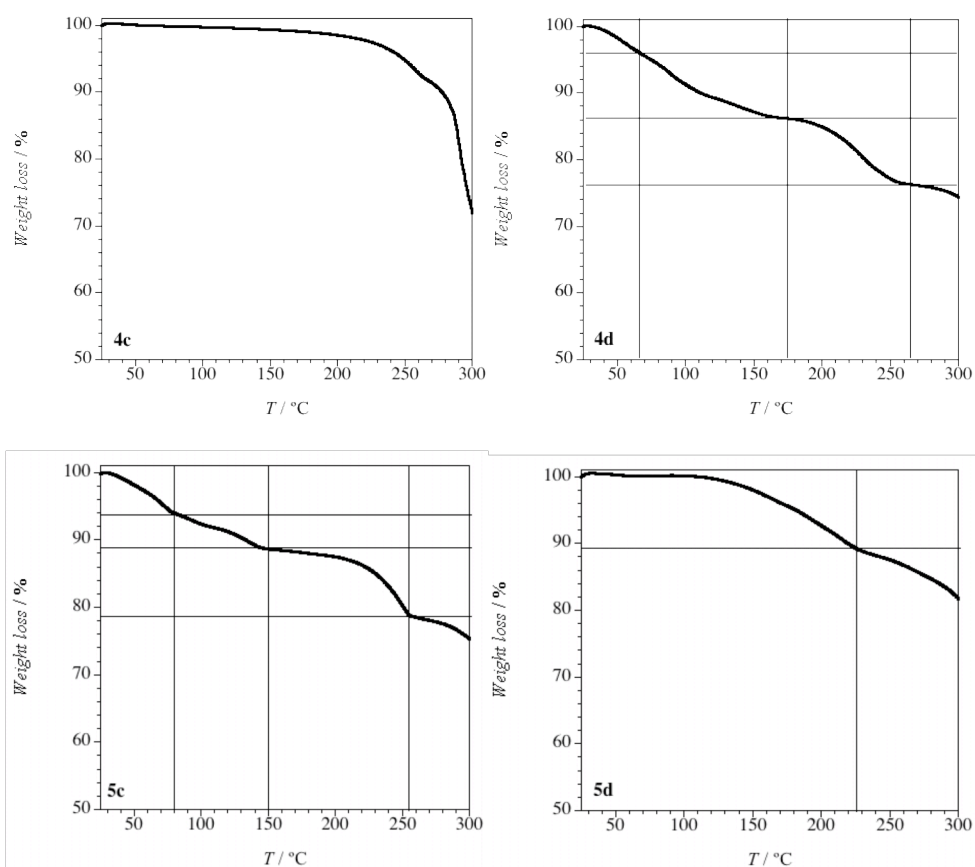


Figura I.6. Termogramas de las cadenas obtenidas en DMSO.

Difracción de rayos-X en polvo. Los difractogramas de rayos-X en polvo de la familia de cadenas $M^{II}Cu^{III}L_2(DMF)_2 \cdot xDMF \cdot yH_2O$ [$M = Mn$ (**1a-3c**) y Co (**1b-3b**)]

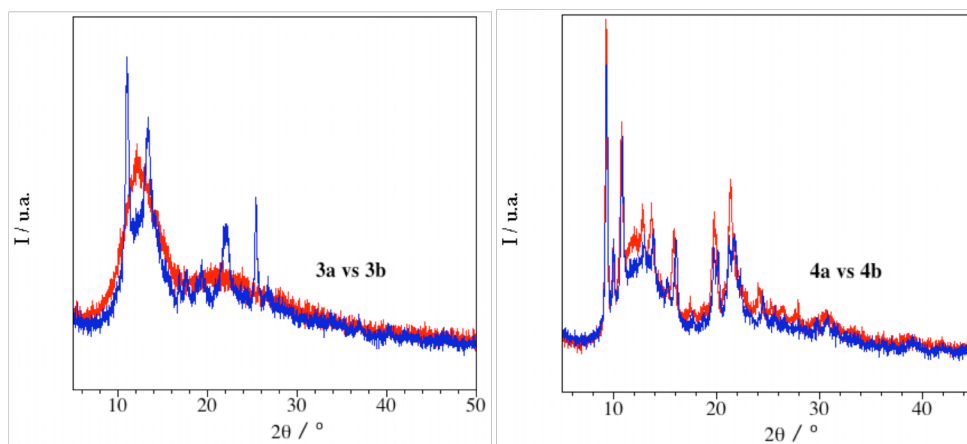


Figura I.7. Difractogramas de rayos-X en polvo de las cadenas heterobimetálicas $M^{II}Cu^{III}L_2(DMF)_2 \cdot xDMF \cdot yH_2O$ [$M = Mn$ (trazo rojo) y Co (trazo azul)].

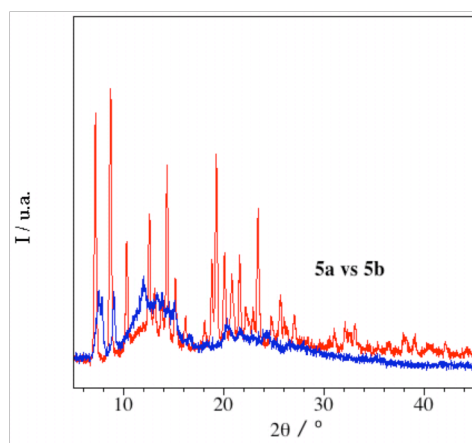


Figura I.8. Difractogramas de rayos-X en polvo de las cadenas heterobimetálicas $M^{II}Cu^{II}L_2(DMF)_2 \cdot xDMF \cdot yH_2O$ [$M = Mn$ (trazo rojo) y Co (trazo azul)].

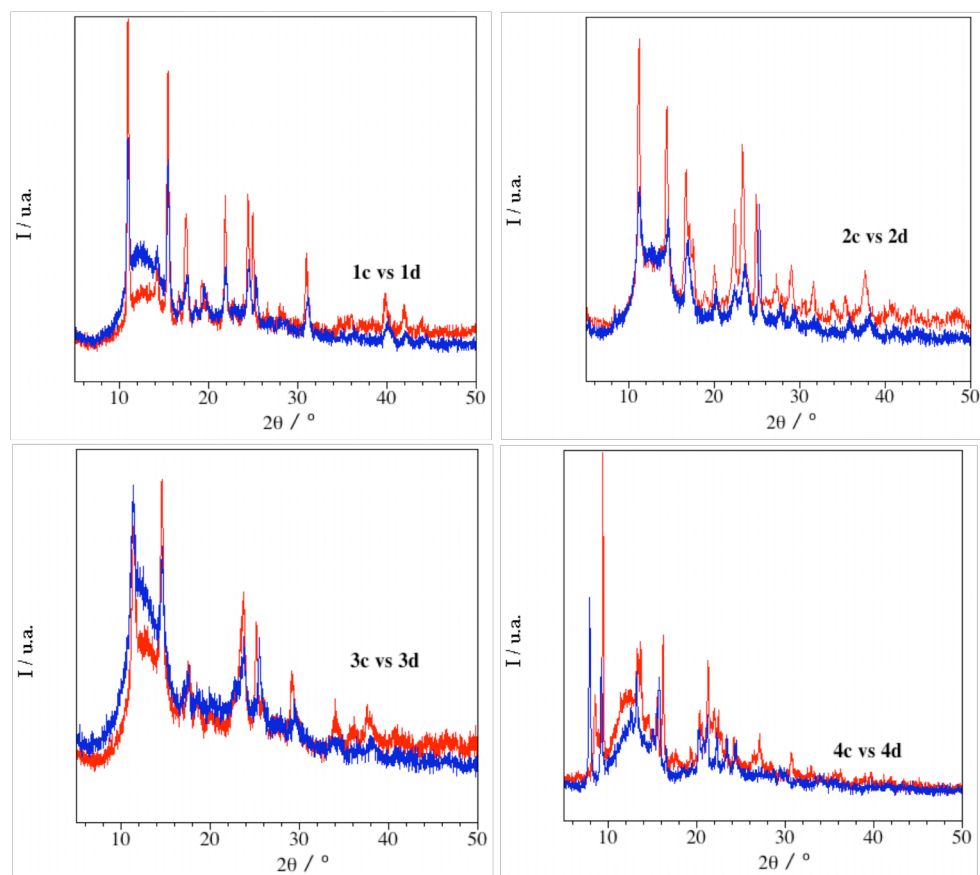


Figura I.9. Difractogramas de rayos-X en polvo de las cadenas heterobimetálicas $M^{II}Cu^{II}L_2(DMSO)_2 \cdot xDMSO \cdot yH_2O$ [$M = Mn$ (trazo rojo) y Co (trazo azul)].

y $M^{II}Cu^{II}L_2(DMSO)_2 \cdot xDMSO \cdot yH_2O$ [$M = Mn$ (**1c-5c**) y Co (**1d-5d**)] se muestran en las Figuras I.7-I.8 y I.9-I.10, respectivamente. A pesar de la poca resolución de los mismos, el número y la posición de los picos es idéntico para cada una de las parejas de cadenas con un mismo ligando. Ello permite afirmar que las cadenas $Mn^{II}Cu^{II}$ y $Co^{II}Cu^{II}$ son isoestructurales. La obtención de monocristales de las cadenas $Mn^{II}Cu^{II}$ **1c** y **2c** nos ha permitido resolver su estructura mediante difracción de rayos-X sobre monocristal.

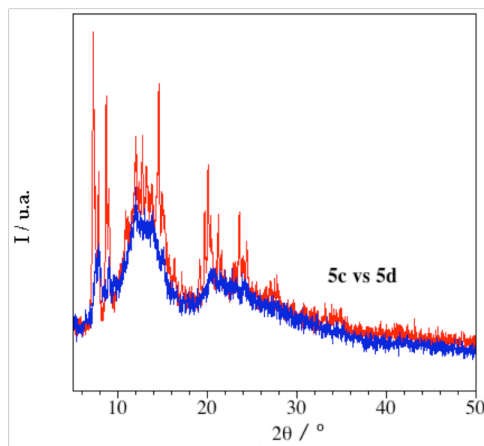


Figura I.10. Difractogramas de rayos-X en polvo de las cadenas heterobimetálicas $M^{II}Cu^{II}L_2(DMSO)_2 \cdot xDMSO \cdot yH_2O$ [$M = Mn$ (trazo rojo) y Co (trazo azul)].

I.A.3. Descripción de las estructuras.

Estructuras de los complejos mononucleares de cobre(II).

$(PPh_4)_2[Cu(2,6-Me_2pa)_2] \cdot 4H_2O$, $(PPh_4)_2[Cu(2,6-Et_2pa)_2] \cdot 2H_2O$ y $(PPh_4)_2[Cu(2,6-iPr_2pa)_2] \cdot 2H_2O$. La estructura de estos compuestos consiste en complejos mononucleares dianiónicos de cobre(II), $[Cu(L_2)]^{2-}$ ($L = 2,6-Me_2pa$, $2,6-Et_2pa$ y $2,6-iPr_2pa$) (Figuras I.11-13), cationes tetrafenilfosfonio y moléculas de agua de cristalización. Los átomos de cobre presentan un entorno de coordinación cuadrado formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los dos ligandos oxamato bidentados en conformación *trans* (Figuras I.11a-13a). Las distancias de enlace entorno al cobre son similares en los tres compuestos [$Cu-N1 = 1.927-1.935(3)$ Å y $Cu-O1 = 1.927-1.947(4)$ Å]. El ángulo diedro entre el plano basal del átomo de cobre y los planos de los grupos oxamato coordinados es próximo a 0° . El anillo aromático está orientado perpendicularmente al grupo oxamato, encontrándose ángulos diedros de $82.7(6)$ ($L = 2,6-Me_2pa$), $83.4(4)$ ($L = 2,6-Et_2pa$) y $83.4(2)^\circ$ ($L = 2,6-iPr_2pa$) (Figuras I.11b-13b).

Los dos primeros compuestos presentan algunas interacciones por puente de hidrógeno entre los monómeros formando cadenas a lo largo del eje *c* (Figuras I.11c y I.12c). Éstas tienen lugar a través de los oxígenos carbonilo de los grupos oxamato y las moléculas de agua de cristalización. Las distancias de los puentes de hidrógeno $O \cdots O_w$ a través de los puentes de hidrógeno varían entre $2.731(4)$ y

2.885(5) Å. Por el contrario, en el tercer compuesto los complejos mononucleares de cobre(II) establecen puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, a través de los oxígenos carbonilo de los grupos oxamato, dando lugar a entidades discretas bien separadas unas de otras (Figura I.13c).

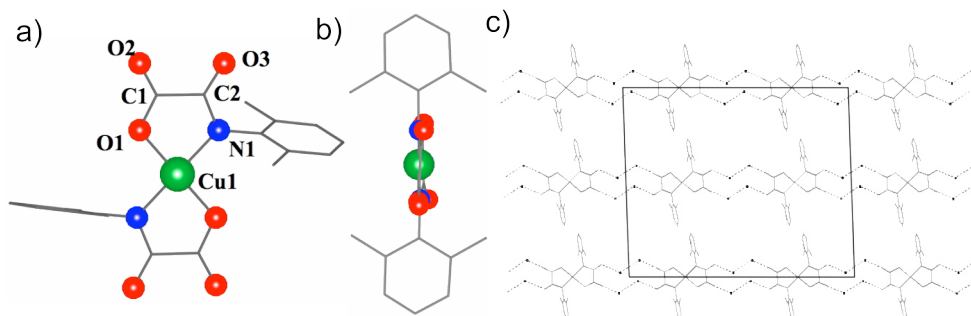


Figura I.11. (a) Vista cenital y (b) lateral del complejo aniónico mononuclear $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con la numeración de los átomos. (c) Vista del empaquetamiento cristalino a lo largo del eje *b*.

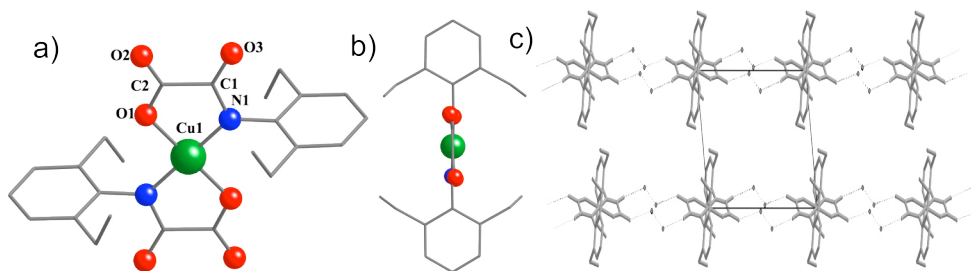


Figura I.12. (a) Vista cenital y (b) lateral del complejo aniónico mononuclear $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,6-Et}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con la numeración de los átomos. (c) Vista del empaquetamiento cristalino a lo largo del eje *b*.

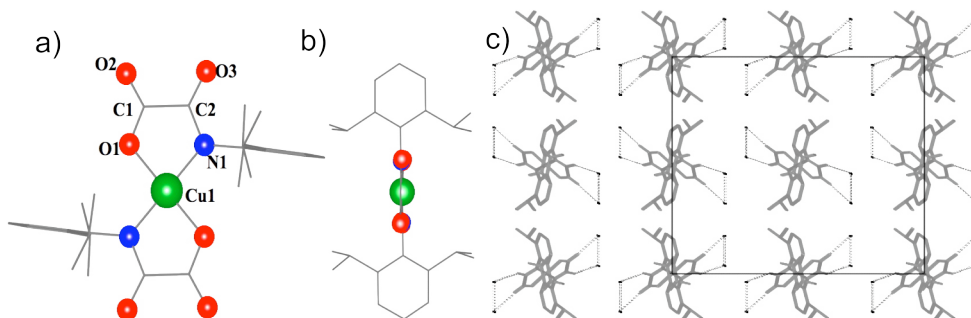


Figura I.13. (a) Vista cenital y (b) lateral del complejo aniónico mononuclear $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,6-}i\text{Pr}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con la numeración de los átomos. (c) Vista del empaquetamiento cristalino a lo largo del eje *b*.

Estructuras de las cadenas heterobimetálicas cobre(II)–manganeso(II).

$\text{MnCu}(\text{2,6-Et}_2\text{pa})_2(\text{DMF})_2$ (**4a**) y $\text{MnCu}(\text{2,6-}i\text{Pr}_2\text{pa})_2(\text{DMF})_2 \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5a**). Las estructuras de **4a** y **5a** consisten en cadenas neutras en zig-zag $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ con puente oxamato junto con moléculas de dimetilformamida y de agua de cristalización en **5a** (Figuras I.14a y I.16a). En cada cadena, las entidades mononucleares bis(oxamato)cuprato $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2]^{2-}$ ($\text{L} = \text{2,6-Et}_2\text{pa}$ y $\text{2,6-}i\text{Pr}_2\text{pa}$) actúan como ligandos bisdidentados frente a las unidades

cis-bis(dimetilformamida)manganeso(II) a través de los átomos de oxígeno carbonilo de los grupos oxamato (Figuras I.14a y I.16a). La separación $\text{Mn} \cdots \text{Cu}$ a lo largo de la cadena a través del puente oxamato es 5.376(3) (4a) y 5.399(2) Å (5a).

Los átomos de cobre presentan un entorno de coordinación plano cuadrado, con dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los dos ligandos oxamato en conformación *trans* [$\text{Cu}-\text{N} = 1.984(4)$ (4a) y $1.934(6)$ Å (5a) y $\text{Cu}-\text{O} = 1.909(5)$ (4a) y $1.943(4)$ Å (5a)]. Los átomos de manganeso poseen un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, con dos moléculas de dimetilformamida coordinadas en posiciones *cis* y cuatro átomos de oxígeno carbonilo de dos ligandos oxamato [$\text{Mn}-\text{O}(\text{DMF}) = 2.137(2)$ (4a) y $2.150(5)$ Å (5a) y $\text{Mn}-\text{O} = 2.163(3)$ – $2.188(5)$ Å (4a) y $2.151(4)$ – $2.209(3)$ Å (5a)].

El anillo aromático es prácticamente perpendicular al grupo oxamato [los valores del ángulo de torsión alrededor del enlace N(amida)–C(fenilo) son 64.6 – $74.9(7)^\circ$ (4a) y 62.1 – $68.0(5)^\circ$ (5a)], lo que minimiza las interacciones entre los átomos metálicos de cadenas vecinas (Figuras I.15b y I.17b).

a)

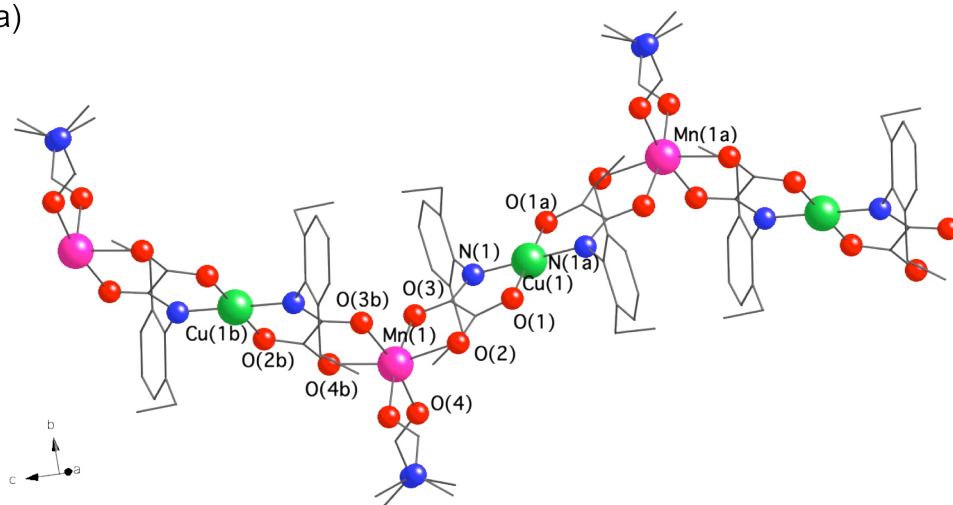


Figura I.14. (a) Vista de la cadena $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ 4a con la notación de los átomos (códigos de simetría: a = $-x, -y, -z$; b = $-x, y, -z+1/2$).

Las cadenas en 4a se disponen paralelas a lo largo del eje *c*, siendo la distancia mínima entre átomos de Cu(II) y Mn(II) de cadenas vecinas igual a 9.447 Å (Figura I.15c). Por el contrario, las cadenas en 5a están desplazadas a lo largo del eje *a*, lo que provoca un acercamiento de los átomos de Mn de cadenas vecinas (distancia mínima $\text{Mn} \cdots \text{Mn} = 8.164$ Å) y un alejamiento de los átomos de Cu (distancia mínima $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 11.816$ Å) (Figura I.17c).

Como consecuencia de dicho desplazamiento de las cadenas en 5a se forman huecos a lo largo del eje *c*, donde se alojan las moléculas de dimetilformamida y agua de cristalización (Figura I.17c).

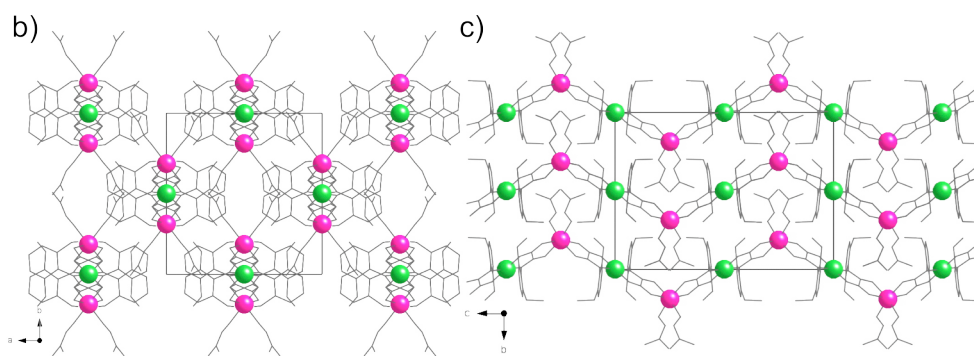


Figura I.15. (b) y (c) Vista del empaquetamiento cristalino de **4a** a lo largo de los ejes *c* y *a*, respectivamente.

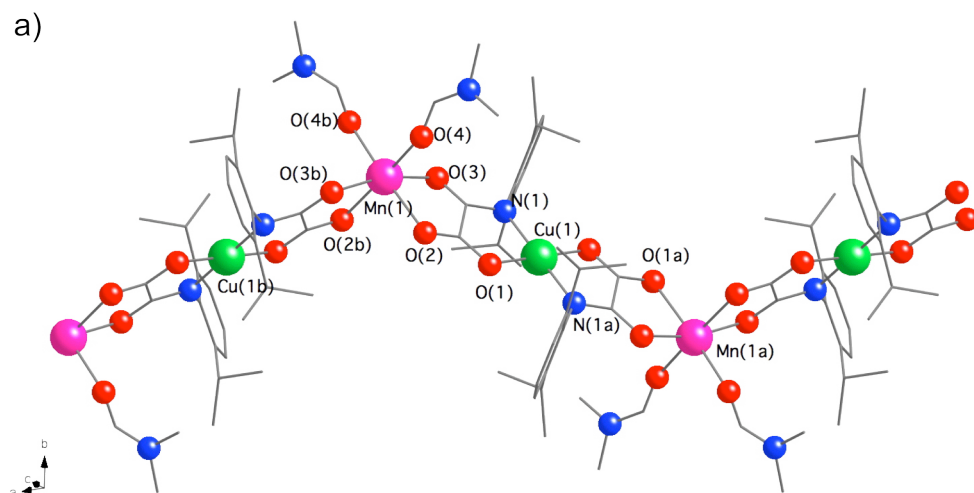


Figura I.16. (a) Vista de la cadena $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ **5a** con la notación de los átomos (códigos de simetría: *a* = $-x+1/2, -y+1/2, -z$; *b* = $-x, y, 1/2-z$).

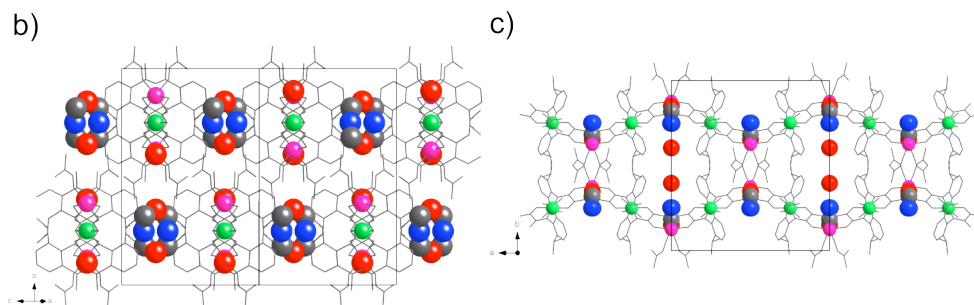


Figura I.17. (b) y (c) Vista del empaquetamiento cristalino de **5a** en la dirección $[111]$ y a lo largo del eje *c*, respectivamente.

MnCu(2,4-Me₂pa)₂(DMSO)₂ · 2DMSO · H₂O (1c) y *MnCu(2,5-Me₂pa)₂(DMSO)₂ · 3DMSO (2c)*. Las estructuras de **1c** y **2c** consisten en cadenas en zig-zag neutras $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ con puente oxamato y moléculas de dimetilsulfóxido y/o agua de solvatación (Figuras I.18 y I.20). En cada cadena, las entidades mononucleares bis(oxamato)cuprato $[\text{CuL}_2]^{2-}$ (*L* = 2,4-Me₂pa y 2,5-Me₂pa) actúan como ligandos

bisdidentados frente a las unidades *cis*-bis(dimetilsulfóxido)manganeso(II) a través de los átomos de oxígeno carbonilo de los grupos oxamato (Figuras I.18a y I.20a). La separación $\text{Mn} \cdots \text{Cu}$ a lo largo de la cadena a través del puente oxamato es 5.424(2) (1c) y 5.381(4) Å (2c).

Los átomos de cobre en 1c presentan un entorno de coordinación cuadrado [Cu(2)] o octaédrico distorsionado [Cu(1)], mientras que en 2c muestran un entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada, formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los dos ligandos oxamato en conformación *trans* en el plano basal [Cu-N = 1.941(4)–1.946(2) Å (1c) y 1.947(3)–1.958(5) Å (2c) y Cu-O = 1.960(2)–1.982(3) Å (1c) y 1.960(5)–1.966(7) Å (2c)], y con una (2c) o dos [Cu(1) en 1c] moléculas de dimetilsulfóxido débilmente coordinadas en posición axial [Cu-O(DMSO) = 2.803(8) (1c) y 2.418(6) Å (2c)]. Los átomos de manganeso poseen un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, con dos moléculas de dimetilsulfóxido coordinadas en *cis* y cuatro átomos de oxígeno carbonilo de dos ligandos oxamato [Mn-O(DMSO) = 2.148(3) (1c) y 2.136(5)–2.146(6) Å (2c) y Mn-O = 2.151(3)–2.251(4) Å (1c) y 2.149(4)–2.222(7) Å (2c)].

a)

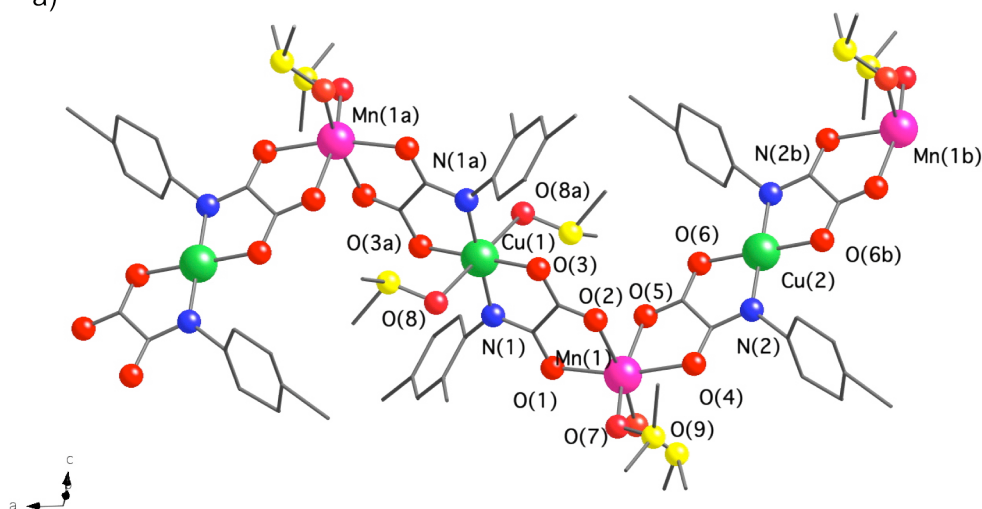


Figura I.18. (a) Vista de la cadena $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ 1c con la notación de los átomos (códigos de simetría: a = -x, -y, -z; b = -x, 1-y, 1-z).

El anillo aromático es prácticamente perpendicular al grupo oxamato [los valores del ángulo de torsión alrededor del enlace N(amida)-C(fenilo) son 64.6–74.9(6)° (4a) y 62.1–68.0(4)° (5a)], lo que minimiza las interacciones entre los átomos metálicos de cadenas vecinas (Figura I.19b y I.20b).

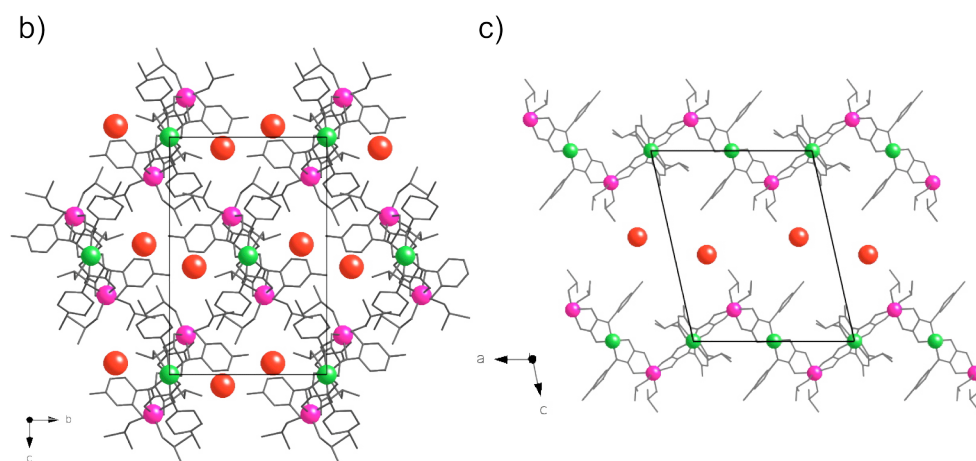


Figura I.19. (b) y (c) Vista del empaquetamiento cristalino de **1c** en el plano *cb* y *ac*, respectivamente.

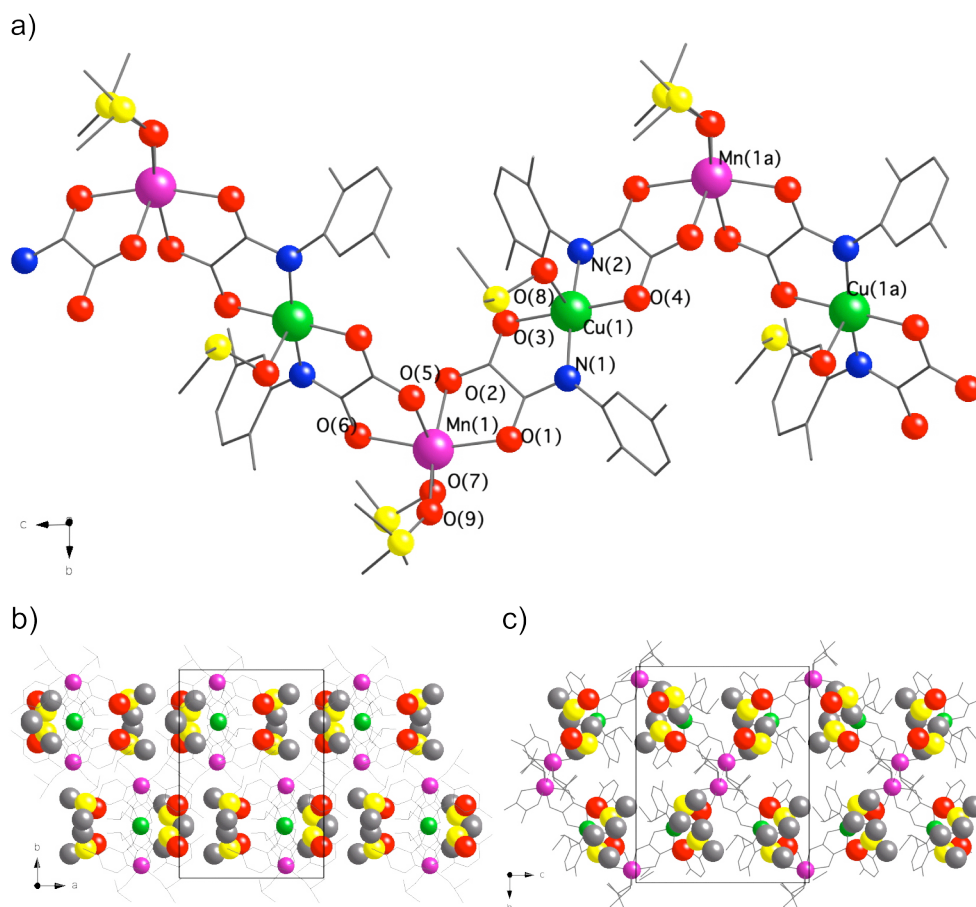


Figura I.20. (a) Vista de la cadena $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ **2c** con la notación de los átomos (códigos de simetría: $a = x, -1/2-y, z-1/2$). (b) y (c) Vista del empaquetamiento cristalino de **2c** en el plano *ab* y *cb*, respectivamente.

Las cadenas en **1c** se disponen de forma paralela a lo largo del eje *a*, siendo la distancia mínima entre átomos de Cu y Mn de cadenas vecinas igual a 13.000 Å (Figura I.19c). Por el contrario, las cadenas en **2c** están desplazadas a lo largo del eje *c*, lo que provoca un acercamiento de los átomos de Mn de cadenas vecinas (distancia mínima Mn··Mn = 6.700 Å) y un alejamiento de los átomos de Cu (distancia mínima Cu··Cu = 11.410 Å) (Figura I.20c). Como consecuencia del empaquetamiento de las cadenas en **1c** y **2c**, se forman huecos donde se alojan las moléculas de agua y dimetilsulfóxido.

I.A.4. Propiedades Magnéticas.

Cadenas cobre(II)-manganeso(II).

La representación gráfica de $\chi_M T$ frente a *T* para las cadenas MnCuL₂(DMF)₂ · *x*DMF · *y*H₂O (**3a-5a**) y MnCuL₂(DMSO)₂ · *x*DMSO · *y*H₂O (**1c-5c**) (siendo χ_M la susceptibilidad magnética por unidad Mn^{II}Cu^{II} y *T* la temperatura) se muestra en las Figuras I.21 y I.22, respectivamente. Los valores de $\chi_M T$ a temperatura ambiente varían en el intervalo 4.12-4.48 cm³ mol⁻¹ K, y son menores de lo esperado para la suma de las contribuciones de un ión Cu^{II} plano cuadrado ($\chi_M T = 0.40$ cm³ mol⁻¹ K con *S*_{Cu} = 1/2 y *g* = 2.10) y un Mn^{II} octaédrico de espín alto ($\chi_M T = 4.37$ cm³ mol⁻¹ K con *S*_{Mn} = 5/2 y *g* = 2.00) aislados magnéticamente (ec. 14). Esto es debido al acoplamiento antiferromagnético *intracadena* entre los iones Cu^{II} y Mn^{II} a través del puente oxamato.

$$\chi_M T = (N\beta^2/3k)[g_{Mn}^2 S_{Mn}(S_{Mn} + 1) + g_{Cu}^2 S_{Cu}(S_{Cu} + 1)] \quad (14)$$

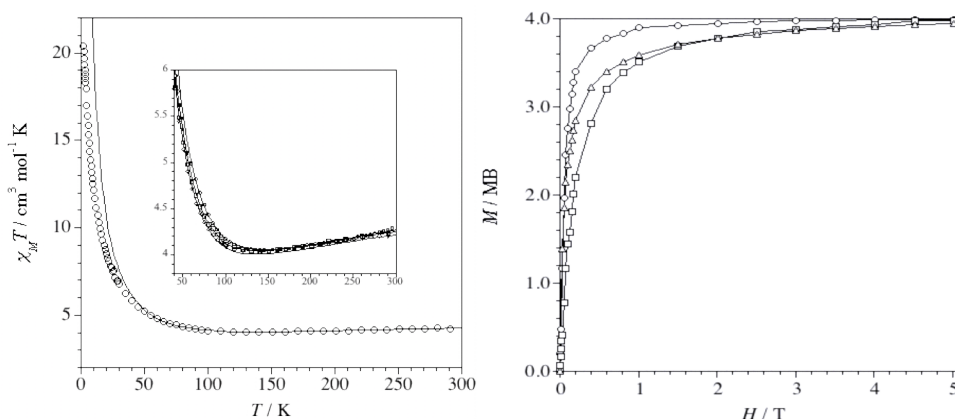


Figura I.21. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a *T* (izquierda) y de *M* frente a *H* (derecha) de las cadenas Mn^{II}Cu^{II}L₂(DMF)₂ · *x*DMF · *y*H₂O (**3a-5a**). En el recuadro se muestra el mínimo de $\chi_M T$.

Al enfriar, $\chi_M T$ disminuye presentando un mínimo (el valor de $\chi_M T$ del mínimo varía en el intervalo de 3.87-4.06 cm³ mol⁻¹ K, mientras que la temperatura del mínimo oscila entre 110-145 K) característico de una cadena ferrimagnética, y entonces aumenta hasta alcanzar un valor máximo como consecuencia de la saturación. Las cadenas estudiadas no presentan ningún máximo en la susceptibilidad magnética indicando que las interacciones entre las cadenas deben

ser muy débiles. Este hecho sugiere que éstas se encuentran bastante aisladas las unas de las otras.

La representación gráfica de M frente a H a 2.0 K para $\text{MnCuL}_2(\text{DMF})_2 \cdot x\text{DMF} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**3a-5a**) y $\text{MnCuL}_2(\text{DMSO})_2 \cdot x\text{DMSO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**1c-5c**) (siendo M la magnetización por unidad MnCu y H el campo magnético aplicado) se muestra en las Figuras I.21 y I.22, respectivamente. La curva de magnetización de todas muestra una saturación rápida para campos relativamente bajos, lo que revela una correlación importante a lo largo de la cadena debido a la alineación antiparalela de los espines de Cu^{II} y Mn^{II} . El valor de la magnetización de saturación M_S a 5.0 T ($M_S = 3.90\text{--}3.99 \text{ N}\beta$) se corresponde con el de un estado $S = 2$ ($M_S = 3.95 \text{ MB}$, con $g_{\text{Mn}} = 2.0$ y $g_{\text{Cu}} = 2.1$) (ec. 15) resultante del acoplamiento antiferromagnético entre el ión Mn^{II} ($S = 5/2$) y el ión Cu^{II} ($S = 1/2$).

$$M = N\beta (g_{\text{Mn}}S_{\text{Mn}} - g_{\text{Cu}}S_{\text{Cu}}) \quad (15)$$

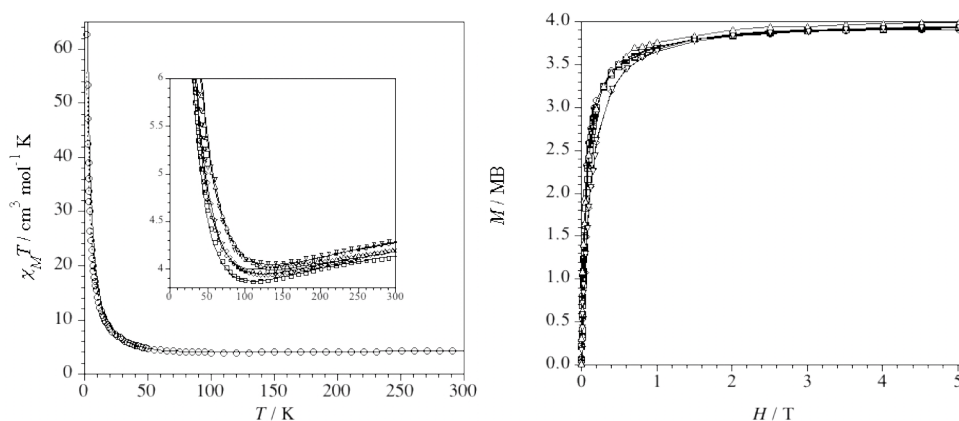


Figura I.22. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T (izquierda) y de M frente a H (derecha) de las cadenas $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{DMSO})_2 \cdot x\text{DMSO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**1c-5c**). En el recuadro se muestra el mínimo de $\chi_M T$.

Los datos de la susceptibilidad magnética de esta serie de cadenas han sido interpretados cuantitativamente con un modelo unidimensional descrito por Kahn *et al.*²⁹ usando un Hamiltoniano de espín según la ec. 16:

$$H = \sum_i \{-J S_{\text{Mn},i} (S_{\text{Cu},i} + S_{\text{Cu},i-1}) + (g_{\text{Mn}} S_{\text{Mn},i} + g_{\text{Cu}} S_{\text{Cu},i}) \beta H\} \quad (16)$$

donde el sumatorio engloba las i unidades MnCu a lo largo de la cadena, J_{MnCu} es la constante de acoplamiento entre espines adyacentes, g_{Mn} y g_{Cu} son los factores de Landé para los iones Mn^{II} y Cu^{II} , $S_{\text{Mn}} = 5/2$ es tratado como un espín clásico y $S_{\text{Cu}} = 1/2$ como un espín cuántico. El ajuste de los datos magnéticos de todas las cadenas mediante el modelo de Kahn²⁹ reproduce bastante bien el mínimo observado en el intervalo de temperatura, tal y como se observa en las Figuras I.21 y I.22. Las desviaciones entre los valores experimentales y teóricos a baja temperatura deben atribuirse a efectos de saturación y a interacciones antiferromagnéticas *intercadena*. Los valores de J obtenidos para cada una de las cadenas (Tabla I.6) son cercanos al observado para la cadena análoga publicada con puente oxamato $\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3$ [pbaOH = 2-hidroxi-1,3-propilenobis(oxamato)] ($-J = 23.4 \text{ cm}^{-1}$).³

Tabla I.6. Valores obtenidos para el ajuste de las cadenas cobre(II)-manganeso(II).

Complejo	ΔT_{ajuste}	$J^{[a]}[\text{cm}^{-1}]$	g_{Cu}	$g_{\text{Mn}}^{[b]}$
1c	55–300	–26.89	2.11	1.99
2c	55–300	–26.02	2.10	1.99
3c	30–300	–28.2	2.07	1.99
3a	55–300	–35.18	2.09	1.99
4c	55–300	–33.31	2.07	1.99
4a	55–300	–32.13	2.06	1.99
5c	55–300	–32.41	2.08	1.99
5a	55–300	–31.40	2.08	1.99

[a] Constante de acoplamiento magnético. [b] La g_{Mn} ha sido fijada a 1.99 para realizar el ajuste.

Cadenas cobalto(II)-cobre(II).

La representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T de la serie de cadenas $\text{CoCuL}_2(\text{DMF})_2 \cdot x\text{DMF} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**3b–5b**) y $\text{CoCuL}_2(\text{DMSO})_2 \cdot x\text{DMSO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**1d–5d**) (siendo χ_M la susceptibilidad magnética por unidad $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ y T la temperatura) se muestra en las Figuras I.23 y I.24, respectivamente. A temperatura ambiente el valor de $\chi_M T$ varía en el intervalo estrecho de 2.10–2.68 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, siendo más bajo de lo esperado para la suma de las contribuciones de un Cu^{II} cuadrado ($\chi_M T = 0.40 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ para $S_{\text{Cu}} = 1/2$ con $g = 2.10$) y un Co^{II} octaédrico de espín alto con un estado fundamental orbitalmente degenerado 4T_1 ($\chi_M T \approx 2.5$ – $3.5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ para $S_{\text{Co}} = 3/2$ y $L_{\text{Co}} = 1$) aislados magnéticamente (ec. 17).

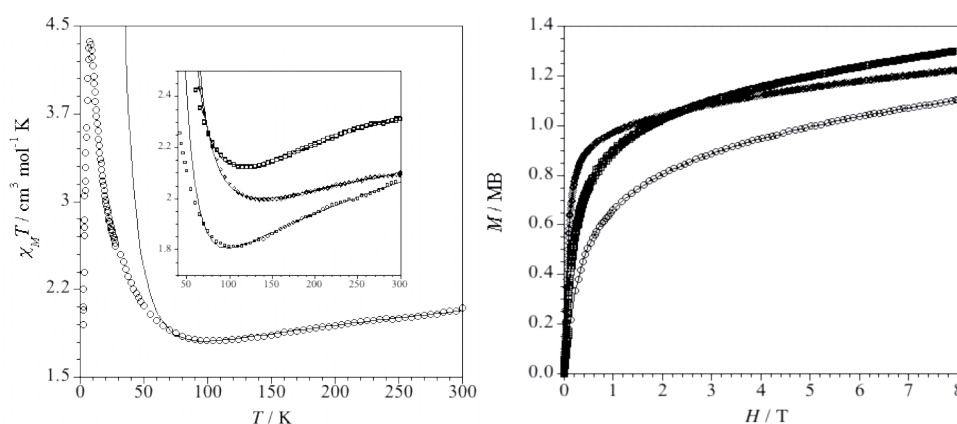


Figura I.23. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T (izquierda) y de M frente a H (derecha) de las cadenas $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{DMF})_2 \cdot x\text{DMF} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**3b–5b**).

$$\chi_M T = (N\beta^2/3k)[g_{\text{Co}}^2 S_{\text{Co}}(S_{\text{Co}} + 1) + g_{\text{Cu}}^2 S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}} + 1)] \quad (17)$$

Al enfriar, $\chi_M T$ disminuye presentando un mínimo (el valor de $\chi_M T$ del mínimo varía en el intervalo de 3.87–4.06 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, mientras que la temperatura del mismo oscila entre 110–145 K) característico de una cadena ferrimagnética con un

acoplamiento antiferromagnético cobalto(II)–cobre(II) importante. A continuación $\chi_M T$ aumenta hasta alcanzar un valor máximo de $\chi_M T$ como consecuencia de los efectos de saturación y a la anisotropía del estado fundamental.

La representación gráfica de M frente a H a 2.0 K de la serie de cadenas $\text{CoCuL}_2(\text{DMF})_2 \cdot x\text{DMF} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**3b–5b**) y $\text{CoCuL}_2(\text{DMSO})_2 \cdot x\text{DMSO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**1d–5d**) (siendo M la magnetización por unidad CoCu y H el campo magnético aplicado) se muestra en las Figuras I.23 y I.24, respectivamente. La curva de magnetización de las cadenas muestra un incremento relativamente rápido de la magnetización para campos bajos, aunque sin llegar a saturarse. El valor de la magnetización a 8.0 (5.0) T ($M = 0.98\text{--}1.30 N\beta$), es próximo al esperado para una cancelación parcial del espín resultante del acoplamiento antiferromagnético entre el ión Co^{II} ($S_{\text{eff}} = 1/2$, $g_{\text{eff}} = (10 + 2\alpha)/3 \approx 4.2$ ($\alpha = Ak$; $k \approx 0.8$, $A \approx 1.4$)) y el ión Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.1$) (ec. 18).

$$M = N\beta (g_{\text{Co}} S_{\text{Co}} + g_{\text{Cu}} S_{\text{Cu}}) \quad (18)$$

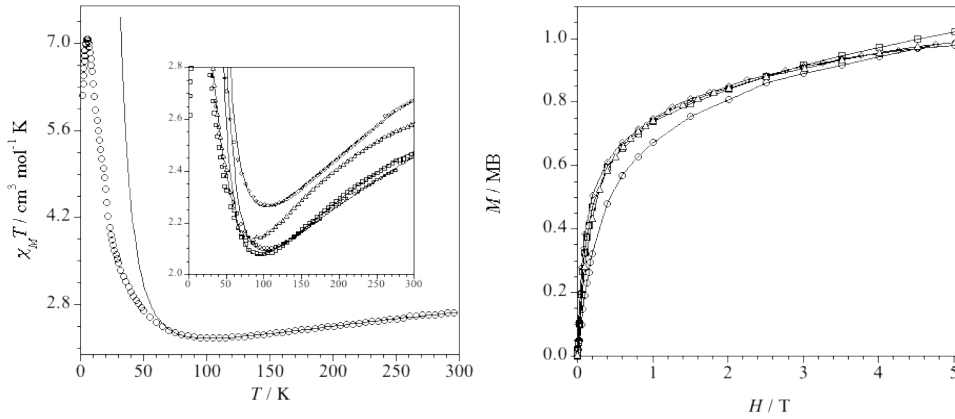


Figura I.24. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T (izquierda) y de M frente a H (derecha) de las cadenas $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{DMSO})_2 \cdot x\text{DMSO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**1d–5d**).

El ajuste de los datos de susceptibilidad magnética se ha realizado utilizando el modelo “branch chain model” desarrollado por Drillon *et al* para la cadena cobalto(II)–cobre(II) de fórmula $[\text{CoCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.³⁰ En este modelo se considera que sólo las componentes z de los momentos de espín y orbital están acoplados y que el campo magnético aplicado es a través del eje de fácil magnetización de acuerdo con el Hamiltoniano de espín de la ec. 19:

$$H = \sum_i \{ [-J S_{\text{Co},i(z)} (S_{\text{Cu},i(z)} + S_{\text{Cu},i-1(z)})] + J' L_{\text{Co},i(z)} S_{\text{Co},i(z)} + \Delta L_{\text{Co},i(z)}^2 - [\beta H(z) (g_{\text{Co}} S_{\text{Co},i(z)} + g_{\text{Cu}} S_{\text{Cu},i(z)} + k L_{\text{Co},i(z)})] \} \quad (19)$$

donde el sumatorio se refiere a las unidades CoCu , L_{Co} es el momento orbital, J y J' son las constantes de acoplamiento de canje y espín–órbita, k y Δ son los parámetros de reducción orbital y distorsión axial local del ión Co^{II} , siendo g_{Co} y g_{Cu} los factores de Landé de cada ión metálico.

El ajuste por mínimos cuadrados de las cadenas estudiadas a $T > 40$ K, reproduce bastante bien el mínimo observado en la curva de $\chi_M T$ frente a T tal y

como se observa en las Figuras I.23 y I.24. Los valores de J obtenidos mediante este modelo en las cadenas cobalto(II)-cobre(II) (Tabla I.7) son superiores al observado para la cadena análoga con puente oxamato $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($-J = 18.0 \text{ cm}^{-1}$).³⁰ El acoplamiento espín-órbita efectivo se puede relacionar con la constante de acoplamiento espín-órbita λ mediante la expresión $J' = -Ak\lambda$. Esta ecuación en las cadenas ajustadas dio valores de λ (con $A = 3/2$) para el ión cobalto(II) menores que el valor del ión libre ($\lambda_0 = -180 \text{ cm}^{-1}$). Como se puede observar, la ley de susceptibilidad propuesta por Drillon *et al.*³⁰ tan sólo es capaz de reproducir los datos experimentales en la región de alta temperatura. A temperaturas inferiores a la del mínimo existen importantes discrepancias.

Son varios los factores responsables del desacuerdo teoría-experiencia. En primer lugar, la ley propuesta se basa en la existencia de una anisotropía uniaxial en la cadena por lo que los autores tuvieron en cuenta únicamente la susceptibilidad paralela (eje de fácil imantación χ_z), despreciando la contribución de la susceptibilidad perpendicular (χ_x y χ_y). El estado fundamental de un ión Co^{II} axialmente distorsionado depende del signo de Δ , pudiendo ser el estado singulete orbital A_2 o el doblete orbital E con propiedades magnéticas tan diferentes que, incluso $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$ si $\Delta > 0$ ó $\chi_{\parallel} < \chi_{\perp}$ si $\Delta < 0$. El hecho de no haber tenido en cuenta χ_{\perp} puede ser el factor responsable. Otros factores que pueden contribuir al desacuerdo son los efectos de saturación y las interacciones *intercadena*. Puesto que a baja temperatura usamos campos magnéticos pequeños ($H \approx 100\text{--}250 \text{ G}$), el fenómeno de saturación no tiene efecto a temperaturas tan altas como $T > 20 \text{ K}$. Igualmente, tampoco deben de ser responsables las interacciones *intercadena*, dado que la susceptibilidad magnética aumenta con la temperatura hasta 2 K y no presenta ningún máximo. Ello indica que las posibles interacciones antiferromagnéticas *intercadena* (ver cadenas CuMn) deben de ser muy débiles y por tanto no pueden afectar a los valores de χ_M para $T > 20 \text{ K}$. A pesar de las limitaciones del modelo, se trata de la mejor opción hasta la fecha a la hora de ajustar una cadena CoCu y permite reproducir el mínimo de $\chi_M T$ correctamente.

Tabla I.7. Valores obtenidos para el ajuste de las cadenas cobalto(II)-cobre(II).

Comp.	ΔT_{ajuste}	$J^{[a]}[\text{cm}^{-1}]$	$g_{\text{Cu}}^{[b]}$	$g_{\text{Co}}^{[b]}$	$\kappa^{[c]}$	$\Delta^{[d]}[\text{cm}^{-1}]$	$J'^{[e]}(\lambda)^{[f]}[\text{cm}^{-1}]$
1d	70–300	–41.2	2.08	2.22	0.89	883.7	192.1 (–143.9)
2d	60–300	–36.1	2.04	2.24	0.85	670.0	182.1 (–142.8)
3d	70–300	–40.5	2.07	2.30	0.97	719.0	155.8 (–107.1)
3b	65–300	–41.2	2.12	2.17	0.97	279.9	187.6 (–128.9)
4d	40–300	–48.0	2.03	2.19	0.90	758.0	163.8 (–121.3)
4b	65–300	–42.7	2.08	2.25	0.90	351.9	165.4 (–122.5)
5d	70–300	–33.4	2.03	2.24	0.77	674.8	173.3 (–150.0)
5b	65–300	–46.4	2.08	2.26	0.97	316.6	176.2 (–121.1)

[a] Constante de acoplamiento magnético. [b] Factor de Landé. [c] Parámetro de reducción orbital. [d] Distorsión axial local del ión Co(II). [e] Constante de acoplamiento espín-órbita. [f] Acoplamiento espín órbita (con $A = 3/2$).

Las medidas de la susceptibilidad magnética AC real (χ_M') e imaginaria (χ_M'') en función de la temperatura para las cadenas $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}}\text{L}_2(\text{DMF})_2 \cdot x\text{DMF} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**3b–5b**) y $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}}\text{L}_2(\text{DMSO})_2 \cdot x\text{DMSO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**1d–5d**) se muestran en la Figura I.25–26 y I.27–28, respectivamente.

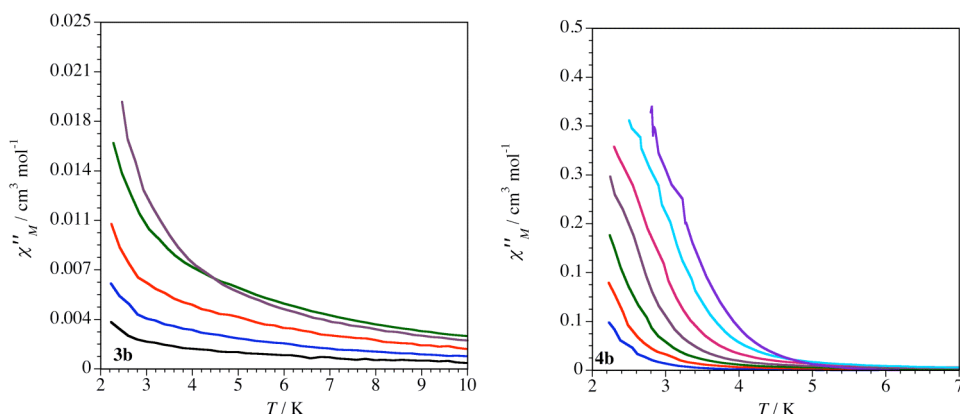


Figura I.25. Representación gráfica de χ_M'' frente a T para las cadenas $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}}\text{L}_2(\text{DMF})_2 \cdot x\text{DMF} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**3b–5b**) a diferentes frecuencias de campo oscilante.

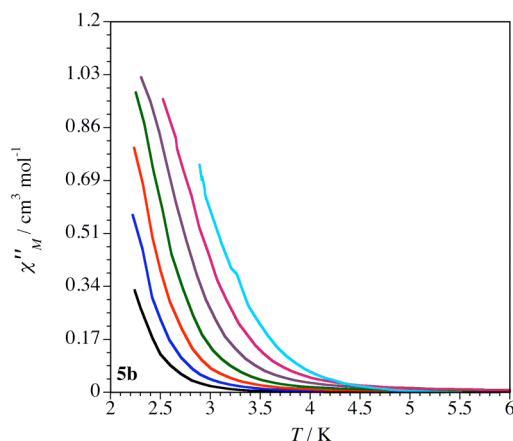


Figura I.26. Representación gráfica de χ_M'' frente a T para las cadenas $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}}\text{L}_2(\text{DMF})_2 \cdot x\text{DMF} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**5b**) a diferentes frecuencias de campo oscilante.

En todos los casos se observa la aparición de señales fuera de fase (χ_M'') a muy bajas temperaturas. Sin embargo, sólo se observan máximos de χ_M'' a $T > 2.0$ K para las cadenas **3d**, **4d** y **5d**. Así, **3d** presenta un único máximo de χ_M'' a 2.1 K para la frecuencia más alta utilizada (1000 Hz), mientras que **4d** y **5d** exhiben máximos de χ_M'' entre 5.6 K (1000 Hz) y 3.6 K (0.1 Hz) en **4d** y entre 2.5 K (1400 Hz) y 2.1 K (350 Hz) en **5d**. En ambos casos, la variación observada de la temperatura del máximo ($T_{\text{máx}}$) de χ_M'' con la frecuencia del campo oscilante (ν) indica efectos de relajación magnética lenta característicos de un comportamiento de cadena imán.

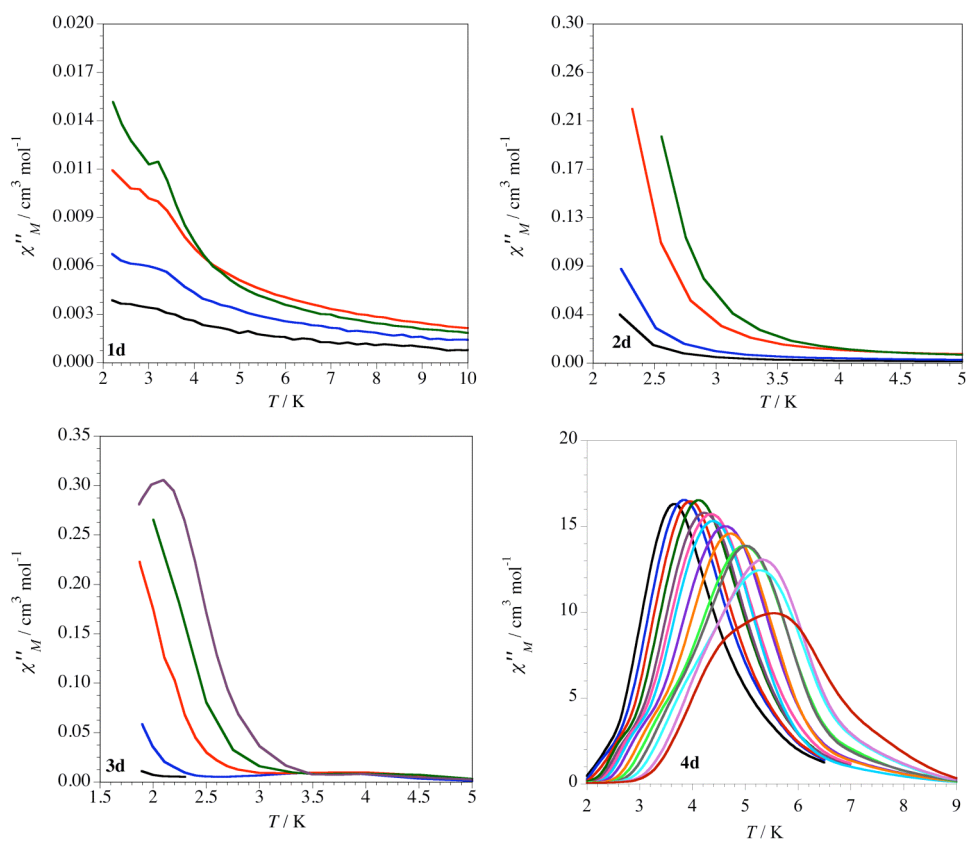


Figura I.27. Representación gráfica de χ_M'' frente a T para las cadenas $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{DMSO})_2 \cdot x\text{DMSO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**1d-5d**) a diferentes frecuencias de campo oscilante.

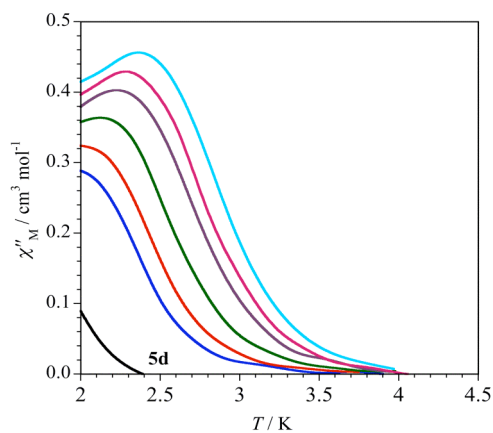


Figura I.28. Representación gráfica de χ_M'' frente a T para las cadenas $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{DMSO})_2 \cdot x\text{DMSO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**5d**) a diferentes frecuencias de campo oscilante.

Esto se pone de manifiesto al analizar los valores obtenidos para el parámetro de Mydosh (F),³¹ mediante la ec. 20 de 0.11 (**4d**) y 0.17 (**5d**), los cuales se encuentran dentro del intervalo aceptado para cadenas imán ($0.1 < F < 0.3$).

$$F = (\Delta T_{\text{máx}}/T_{\text{máx}})/\Delta(\log \nu) \quad (20)$$

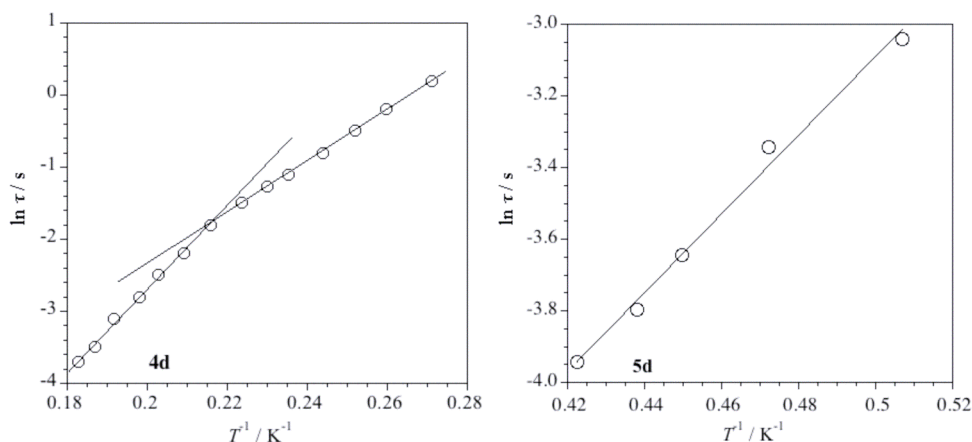


Figura I.29. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para las cadenas y $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{DMSO})_2 \cdot x\text{DMSO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**4d–5d**) a diferentes frecuencias de campo oscilante.

La variación de los tiempos de relajación (τ) con la temperatura en **4d** y **5d** sigue una ley de Arrhenius [$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$] (Figura I.29), característica de un mecanismo activado térmicamente, no obstante, para **4d** aparece una desviación a temperaturas altas ($T \geq 4.5\text{K}$) o a altas frecuencias.

Tabla I.8. Datos magnéticos AC para las cadenas cobalto(II)–cobre(II).

Comp.	F [a]	τ_0 [b][s]	E_a [c][cm ⁻¹]	α [d]	χ_s [e][cm ³ mol ⁻¹]	χ_T [f][cm ³ mol ⁻¹]
4d	0.11	3.2×10^{-10}	24.7	0.25	0.18	9.5
	0.11	3.2×10^{-14}	37.5	0.45	25.0	87.2
5d	0.17	2.6×10^{-9}	7.7	0.40	1.9	2.8

[a] Parámetro de Mydosh. [b] Factor preexponencial. [c] Barrera de Energía. [d] Parámetro del Cole-Cole. [e] Susceptibilidad adiabática. [f] Susceptibilidad isoterma.

Los valores que se obtienen de τ_0 y de E_a (Tabla I.8) para **4d** en la zona de baja temperatura y para **5d** en todo el intervalo de temperatura, son comparables con los valores obtenidos con anterioridad para cadenas $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ con otros ligandos oxamato que presentaban lenta relajación de la magnetización. Sin embargo, en la zona de alta temperatura, **4d** muestra valores de E_a y τ_0 anormales para una cadena imán, sugiriendo pues dos procesos de relajación diferentes para **4d**.

La representación de χ_M'' frente a χ_M' (gráfico Cole-Cole)³² a $T = 3.0\text{--}5.0\text{K}$ para **4d** y a $T = 2\text{K}$ para **5d**, de nuevo muestra para **4d** la presencia de dos procesos de relajación diferentes, pudiéndose describir como dos semicírculos adyacentes (Figura I.30). Este comportamiento que ya había sido descrito para moléculas imán,³³ es el primer ejemplo en el caso de las cadenas imán.

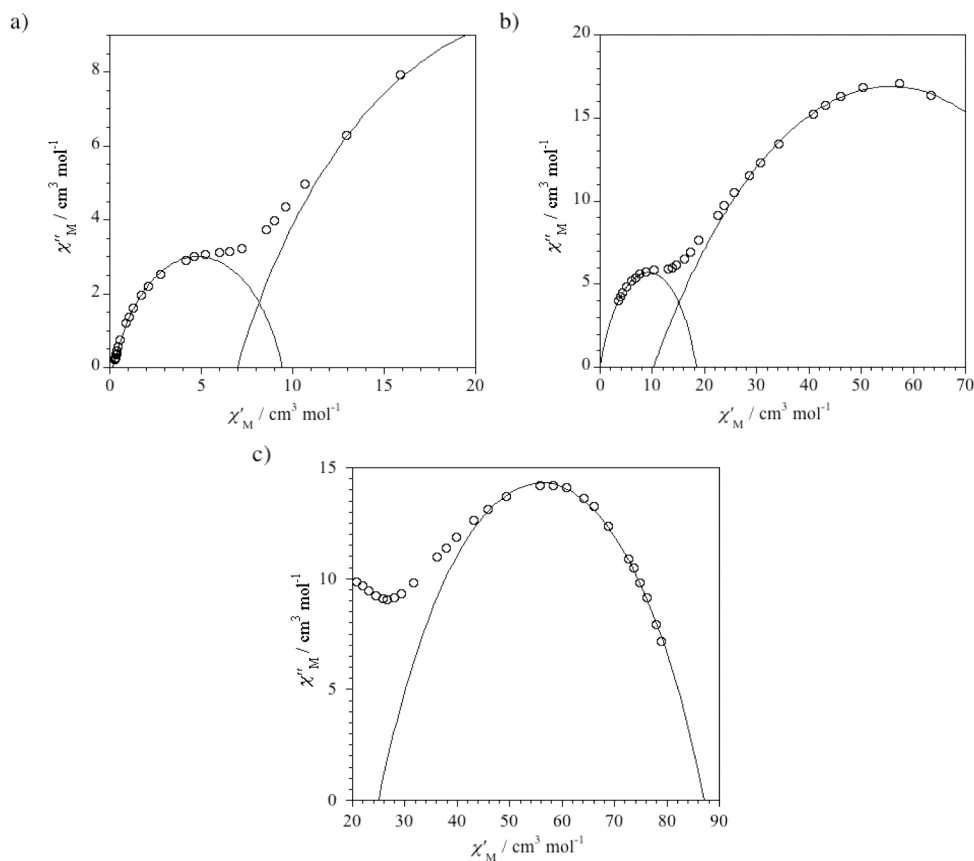


Figura I.30. Representación gráfica de χ''_M frente a χ'_M para **4d** a) 3 b) 4 y c) 5 K. La línea continua representa el mejor ajuste a la curva.

Las curvas teóricas que se obtienen por el ajuste de mínimos cuadrados de los datos experimentales usando el modelo generalizado de Debye (ec. 21), considerando por separado cada uno de los procesos de relajación, proporciona una representación de los dos posibles semicírculos que se ajustan a cada proceso (Figura I.30). La coexistencia de los dos semicírculos tiene lugar a $T = 4$ K (Figura I.26b), es decir a esta temperatura los dos procesos de relajación tienen la misma importancia. Sin embargo, a temperaturas más bajas ($T = 3$ K) o más altas ($T = 5$ K), uno de los dos procesos de relajación domina sobre el otro. Este fenómeno está en consonancia con el cambio de pendiente en la ley de Arrhenius alrededor de 4.5 K (Figura I.29).

Por otro lado el gráfico Cole-Cole para **5d** tiene forma de semicírculo, la cual es característica de un único proceso de relajación (Figura I.31). Además, la curva teórica que se genera del ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales usando el modelo generalizado de Debye (ec. 22) reproduce el semicírculo que aparece de la representación gráfica del Cole-Cole.

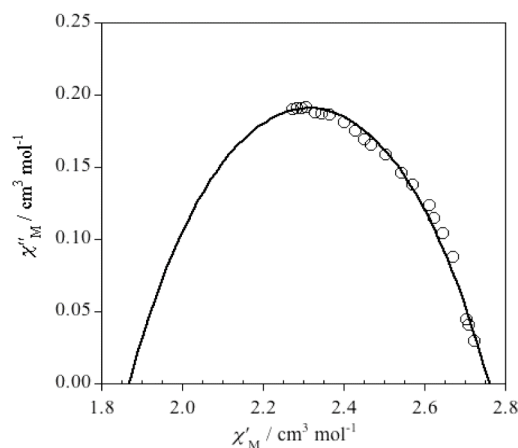


Figura I.31. Representación gráfica de χ_M'' frente a χ_M' para **5d** a 2 K. La línea continua representa el mejor ajuste a la curva.

$$\chi''(\chi) = \frac{\chi_T - \chi_s}{2 \tan[(1 + \alpha)\pi/2]} \left\{ (\chi' - \chi_s)(\chi_T - \chi') + \frac{(\chi_T - \chi_s)^2}{4 \tan^2[(1 - \alpha)\pi/2]} \right\}^{1/2} \quad (22)$$

Los valores del parámetro de Cole-Cole (α) y de las susceptibilidades adiabáticas (χ_s) e isoterma (χ_T) que se obtienen del ajuste de la representación de χ_M'' frente a χ_M' (Tabla I.8) muestran lo siguiente. En el caso de **5d** α ($\alpha = 0.40$) es un poco más grande de lo esperado para una SCM (α debería ser igual a cero en el caso de un modelo ideal de Debye con un único tiempo de relajación). Por lo general, estos valores grandes de α ($0 < \alpha < 0.5$) se asocian con la existencia de interacciones magnéticas entre cadenas, las cuales, si bien están bastante aisladas, nunca lo están completamente.

Por su parte el compuesto **4d** presenta valores de α mayores en el intervalo de altas temperaturas ($\alpha = 0.45$) que en el intervalo de baja temperatura ($\alpha = 0.25$). Este hecho no se puede achacar a las interacciones magnéticas entre cadenas, puesto que éstas deberían aumentar al bajar la temperatura, incrementando el valor de α , al contrario de lo que nosotros observamos. Por todo ello, este caso único de doble régimen de lenta relajación requiere de futuros estudios para su total comprensión.

I.A.5. Conclusiones.

La utilización de complejos dianiónicos bis(oxamato)cuprato(II) como ligandos bisdidentados frente a otros cationes metálicos divalentes como manganeso(II) y cobalto(II) ha permitido obtener una nueva familia de cadenas neutras heterobimetálicas $M^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ ($M = \text{Mn}$ y Co) con puente oxamato.

La mayor ventaja de esta estrategia sintética reside en la posibilidad de variar de forma controlada diversos factores como la naturaleza del complejo precursor de Cu^{II} y del ión metálico M^{II} , así como el disolvente ($S = \text{DMF}$, DMSO y H_2O) que

pueda entrar a formar parte de la esfera de coordinación de este último, o bien como moléculas de solvato intercalándose entre las cadenas. Todo ello, permite obtener polímeros de coordinación unidimensionales con diferentes estructuras, donde las cadenas se encuentren más o menos aisladas unas de otras, con iones metálicos de diferente anisotropía magnética.

Además, varias de las cadenas heterobimetálicas $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ descritas en este trabajo presentan efectos de lenta relajación de la magnetización típicas de cadenas imán (SCMs). Ello ha permitido estudiar la influencia de distintos factores (anisotropía local del ión metálico M^{II} y número, tamaño y la posición de los sustituyentes en el anillo aromático del ligando oxamato en el precursor de Cu^{II}) en la dinámica de dicha lenta relajación magnética.

En este sentido, la combinación en una misma cadena de un ión metálico Co^{II} de espín alto orbitalmente degenerado ($^4\text{T}_{1g}$) de elevada anisotropía por un lado, y un complejo precursor de Cu^{II} con ligandos aromáticos oxamato estéricamente impedidos (con sustituyentes voluminosos) por otro, da lugar a una elevada anisotropía magnética de tipo Ising en la cadena y minimiza las interacciones *intercadena*, respectivamente. Ambas condiciones son necesarias para observar el fenómeno de lenta relajación de la magnetización en esta nueva familia de cadenas imán donde la interacción *intracadena* a través del puente oxamato es suficientemente grande como para permitir una correlación de largo alcance a lo largo de la cadena ($-J = 33.4\text{--}48.0\text{ cm}^{-1}$).

La variación de la temperatura de bloqueo (T_B) a lo largo de las dos series de cadenas $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ depende de un balance sutil entre las interacciones magnéticas *intra-* e *intercadena*. En general, la presencia de moléculas de dimetilsulfóxido como solvato en las cadenas **3d–5d** parece desempeñar un papel fundamental en la observación del fenómeno SCM con temperaturas de bloqueo ($T_B = 2.1\text{--}5.6\text{ K}$) superiores a las de sus análogos **3b–5b** ($T_B < 2.0\text{ K}$) que sólo presentan moléculas de dimetilformamida coordinadas. Ello conduce a un mayor aislamiento de las cadenas y, por tanto, a una disminución de las interacciones magnéticas *intercadena*. Sin embargo, la tendencia observada en el valor de la temperatura de bloqueo a lo largo de esta serie: **3d** < **5d** < **4d** no se corresponde exactamente con la esperada al aumentar el tamaño de los sustituyentes alquilo en el anillo aromático según $\text{Me} < \text{Et} < i\text{Pr}$. Ello se explica por el aumento en las interacciones magnéticas *intracadena* en el orden siguiente: **5d** < **3d** < **4d**. Además, existe una relación directa entre el valor de la energía de activación (E_a) y el valor del acoplamiento magnético *intracadena* ($-J$) en **4d** y **5d**, tal y como prevee la teoría de Glauber para explicar el fenómeno de relajación magnética lenta en SCMs.

I.B. CADENAS IMÁN ENANTIOPURAS: NUEVOS MATERIALES MOLECULARES MAGNÉTICOS MULTIFUNCIONALES (M₄).

I.B.1. Antecedentes y Objetivos.

Desde el descubrimiento de la actividad óptica natural (presente en aquellos compuestos carentes de simetría especular) y la actividad óptica magnéticamente inducida (presente en todos los materiales y debida a los efectos causados por un campo magnético en las propiedades ópticas) por Arago y Faraday, respectivamente, se ha buscado incesantemente un vínculo entre ambos fenómenos debido a su aparente similitud. Este nexo, llamado dicroísmo magneto-quiral, fue observada por primera vez por Rikken *et al.*¹⁸ en 1997 con la publicación de un compuesto de Eu(III) mononuclear de formula $\text{Eu}((\pm)\text{tfc})_3$, para el que se observaron efectos Cotton (de diferente signo para cada enantiómero) irradiando con luz no polarizada en presencia de un campo magnético (Figura I.32).

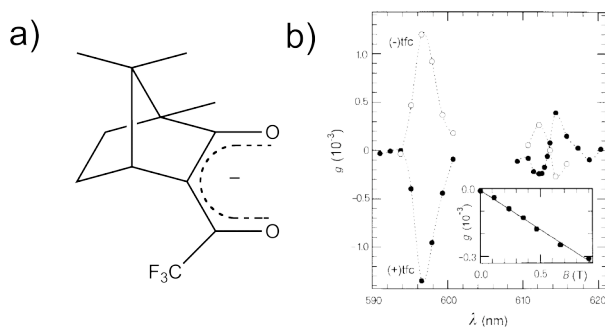


Figura I.32. (a) Representación esquemática del tris(3-trifluoroacetil-±camforato). (b) Luminiscencia magneto-quiral de los compuestos $\text{Eu}((\pm)\text{tfc})_3$.

Resulta evidente pensar que la medida de esta propiedad, de naturaleza tan débil, debe resultar mucho más fácil en compuestos quirales que además presenten

un orden magnético, ya que se predice que la intensidad del dicroísmo magneto-quiral es proporcional a la magnetización y por tanto la intensidad debe, en teoría, aumentar dentro de la fase magnéticamente ordenada. En este sentido, Train *et al.*¹⁸ publicaron en 2008 un compuesto bidimensional quirral con ligandos puente oxalato que presentaba además un orden ferromagnético a $T = 6$ K. Este compuesto, que consistía en planos $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{II}}(\text{ox})_3]^-$ donde todos los átomos metálicos presentaban la misma configuración absoluta (enantiopuros) y contracciones quirales metil-(1-metilpropil)di(n-propil)amonio, muestra una amplificación del efecto de dicroísmo magneto-quiral de diecisiete órdenes de magnitud, al entrar dentro de la fase ordenada del compuesto (Figura I.33).

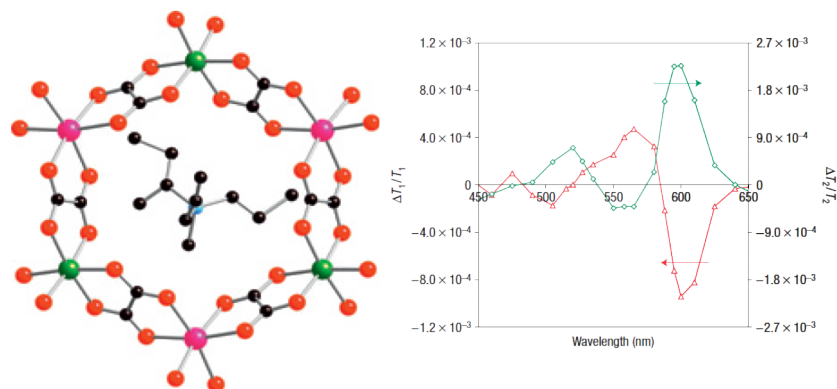
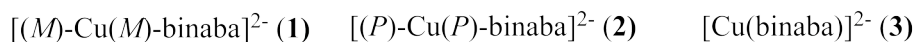
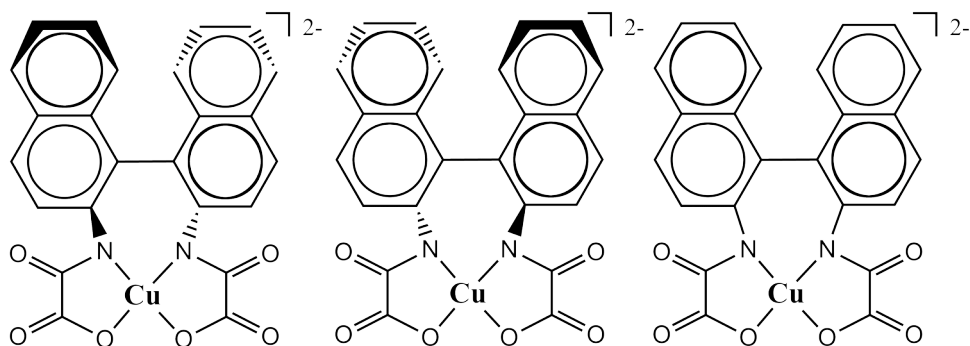


Figura I.33. Vista del compuesto $[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2(\text{s-C}_4\text{H}_9)][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{II}}(\text{ox})_3]$ en el plano $[001]$ y representación gráfica del dicroísmo magneto-quiral.

Entre los compuestos de base molecular, las SCMs, - las cuales presentan una lenta relajación de la magnetización por debajo de una temperatura de bloqueo (T_B) - son especialmente adecuadas para poder obtener materiales multifuncionales (M_4). Sin embargo, y a pesar de la gran variedad de ejemplos existentes de SCM, ninguno de ellos presenta otra propiedad física además de las magnéticas.



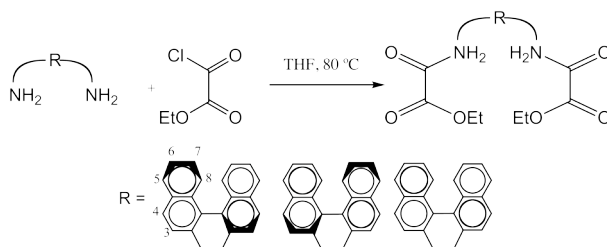
Esquema I.6. Oxamatocomplejos de cobre(II) precursores.

En este apartado, nos planteamos obtener de una forma racional cadenas imán quirales heterobimetálicas, que presentasen además de las propiedades magnéticas

típicas de una SCM, propiedades ópticas. La coexistencia de ambas propiedades puede, al menos en teoría, dar lugar a la observación de dicroísmo magneto-quiral. Con este fin, usamos oxamatocomplejos dianiónicos de cobre(II) enantioméricamente puros y estéricamente impedidos (Esquema I.6).

I.B.2. Síntesis y caracterización general.

Ligandos. Los ligandos monooxamatos *N*-sustituídos H_2Et_2L se sintetizaron mediante condensación directa de dos equivalentes de cloruro de etil oxalilo con las diaminas aromáticas 1,1'-bis(2-naftilamina) enantioméricamente puras o con su mezcla racémica en THF a 80 °C (Esquema I.7). Éstos se aislaron como derivados ésteres etílicos H_2Et_2L con excelentes rendimientos (90–100%) (Sección experimental).



Esquema I.7. Síntesis de los ligandos.

Los ligandos fueron caracterizados mediante espectroscopia 1H RMN (Tabla I.9).

Tabla I.9. Datos de espectroscopia 1H RMN de los ligandos en DMSO deuterado [a].

Ligando	$\delta(H-3)$	$\delta(H-4)$	$\delta(H-5)$	$\delta(H-6)$	$\delta(H-7)$	$\delta(H-8)$
$H_2Et_2[(M)\text{-binaba}]$	8.13 (d)	8.09 (d)	8.07 (d)	7.54 (t)	7.35 (t)	6.99 (d)
$H_2Et_2[(P)\text{-binaba}]$	8.18 (d)	8.05 (d)	8.01 (d)	7.51 (t)	7.32 (t)	6.95 (d)
$H_2Et_2[\text{binaba}]$	8.15 (d)	8.04 (d)	8.03 (d)	7.59 (t)	7.38 (t)	7.01 (d)

[a] Los desplazamientos químicos aparecen en δ (ppm) frente al TMS

Complejos Mononucleares de Cobre(II). Los oxamatocomplejos mononucleares de cobre(II) dianiónicos de fórmula $[Cu^{II}(L)]^{2-}$ se aislaron en forma de sales de cationes orgánicos NBu_4^+ , de composición química $(NBu_4)_2[Cu(L)] \cdot nH_2O$ (Esquema I.8 y Tabla I.10).

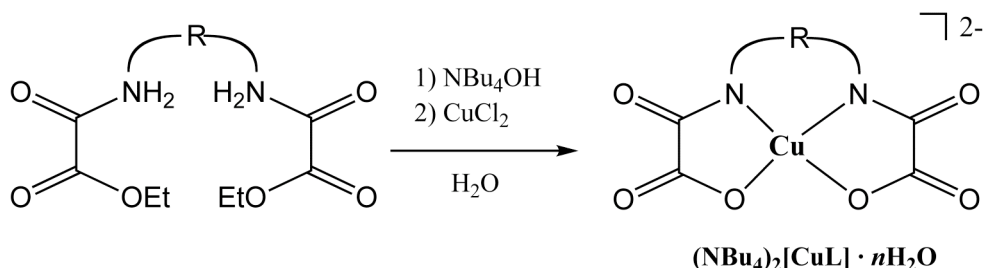
Tabla I.10. Datos químico-físicos[a] de los complejos mononucleares de Cu^{II} .

Complejo	$\nu(CO)$ $[cm^{-1}]$ [b]	R. [%]	C [%]	H [%]	N [%]
$(NBu_4)_2[Cu[(M)\text{-binaba}]] \cdot 2H_2O$	1688, 1708	80	66.28 (66.73)	8.01 (8.74)	5.59 (5.56)

$(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu}[(P)\text{-binaba}]] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1691, 1711	74	66.71 (66.73)	8.41 (8.74)	5.72 (5.56)
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu}[\text{binaba}]] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1687, 1710	71	66.12 (66.73)	8.75 (8.74)	5.43 (5.56)

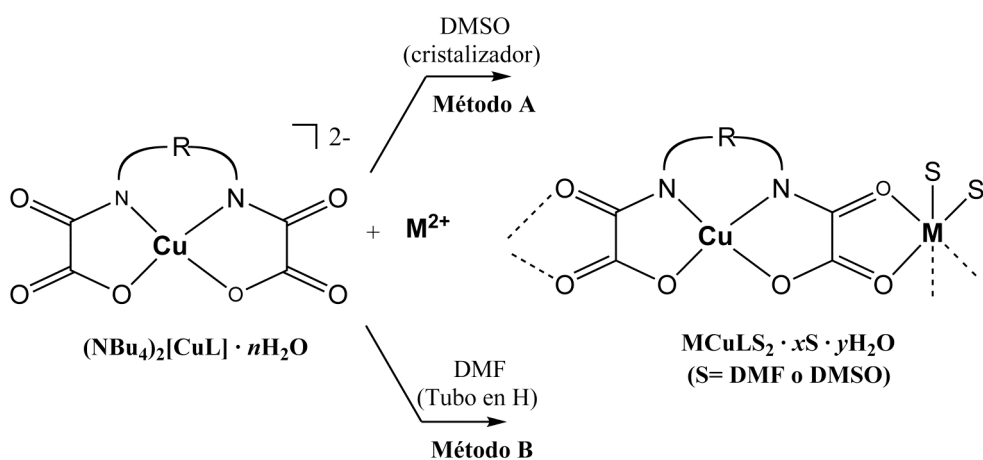
[a] Los valores requeridos se dan entre paréntesis.[b] En KBr.

Los complejos $(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu}(\text{L})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron por desprotonación e hidrólisis del ligando $\text{H}_2\text{Et}_2\text{L}$ con NBu_4OH seguida de complejación con CuCl_2 (estequiometría $\text{Cu}:\text{L}$ 1:1) en agua, y extracción en agua/diclorometano. Mediante una posterior recrystalización en EtOH/ACN (1:1) fueron aislados como un sólido verde policristalino. Éstos complejos fueron caracterizados mediante análisis elemental (C, H y N) y espectroscopía IR (Tabla I.10).



Esquema I.8. Síntesis de los complejos mononucleares de Cu^{II} .

Cadenas heterobimetálicas. Las cadenas heterobimetálicas de fórmula general $\text{MCuLS}_m(\text{H}_2\text{O})_n \cdot x\text{S} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Mn}$ y Co ; $\text{L} = (\text{M})\text{-binaba}$, $(\text{P})\text{-binaba}$ y binaba y $\text{S} = \text{DMF}$ y DMSO] (Tabla I.11) se sintetizaron mediante la reacción estequiométrica (1:1) de las sales de tetrabutilamonio de los oxamatocomplejos mononucleares de cobre(II) precursores, $(\text{NBu}_4)_2\text{CuL}$, con las sales de nitrato de los iones metálicos divalentes, $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ en los disolventes correspondientes.



Esquema I.9. Síntesis de cadenas $\text{M}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ y Co).

Las cadenas heterobimetálicas $\text{MnCuL}(\text{DMSO})_m(\text{H}_2\text{O})_n \cdot x\text{DMSO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2$, $n = 0-1$, $x = 0.5-1$, $y = 1-3$) [$\text{L} = (\text{M})\text{-binaba}$ (**6c**); $(\text{P})\text{-binaba}$ (**7c**) y binaba (**8c**)] se obtuvieron por reacción estequiométrica de $(\text{NBu}_4)_2\text{CuL}$ y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en

dimetilsulfóxido a 60 °C tras dejar enfriar lentamente a temperatura ambiente en un cristizador (Esquema I.9, método A). Usando este método sintético se obtuvieron monocristales de las cadenas cobre(II)-manganeso(II) en dimetilsulfóxido (**6c-8c**), siendo todos ellos aptos para difracción de rayos-X.

Por otra parte las cadenas heterobimetálicas $\text{CoCuL}(\text{DMF})_m(\text{H}_2\text{O})_n \cdot x\text{DMF} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2, n = 0, x = 1-2, y = 0$) [$L = (M)$ -binaba (**6b**); (P)-binaba (**7b**) y binaba (**8b**)] se obtuvieron mediante difusión lenta de disoluciones de $(\text{NBu}_4)_2\text{CuL}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en dimetilformamida en cada uno de los brazos de un tubo en H (Esquema I.9, método B). De este modo se obtuvieron monocristales de las cadenas cobalto(II)-cobre(II) en dimetilformamida (**6b-8b**), siendo sólo en este caso adecuados para difracción de rayos-X **6b** y **7b**.

Tabla I.11. Cadenas heterobimetálicas de fórmula general $\text{MCuLS}_m(\text{H}_2\text{O})_n \cdot xS \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Complejo	L	M	S	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>x</i>	<i>y</i>
6c	(<i>M</i>)-binaba	Mn ^{II}	DMSO	3	0	0.5	3
7c	(<i>P</i>)-binaba	Mn ^{II}	DMSO	3	0	0.5	3
8c	binaba	Mn ^{II}	DMSO	2	1	1	1
6b	(<i>M</i>)-binaba	Co ^{II}	DMF	2	0	1	0
7b	(<i>P</i>)-binaba	Co ^{II}	DMF	2	0	1	0
8b	binaba	Co ^{II}	DMF	2	0	2	0

La naturaleza química de estos compuestos se determinó mediante análisis elemental (C, H, N y S), microscopía electrónica de barrido (Mn, Co y Cu) y espectroscopía IR (Tabla I.12). El desplazamiento de las frecuencias C=O a energías más bajas cuando se comparan las cadenas heterobimetálicas con los correspondientes complejos mononucleares de cobre(II) precursores indica la coordinación de los grupos carbonilo.

Tabla I.12. Datos químico-físicos^[a] de las cadenas heterobimetálicas.

Complejo	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] ^[b]	Rend. [%]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	M/Cu ^[c]
6c	1613, 1630	67	43.01 (42.78)	4.42 (4.52)	3.20 (3.22)	12.80 (12.89)	0.97
7c	1601, 1621	54	42.33 (42.78)	4.56 (4.52)	3.11 (3.22)	12.95 (12.89)	1.02
8c	1600, 1629	70	44.95 (44.30)	4.20 (4.21)	3.41 (3.44)	11.78 (11.83)	0.98
6b	1584, 1624	31	52.12 (51.69)	4.02 (4.31)	9.89 (9.14)	-	0.96
7b	1609, 1628	47	51.99 (51.69)	4.12 (4.31)	9.11 (9.14)	-	1.01

8b	1611, 1631	29	51.02 (51.48)	4.72 (4.76)	10.21 (10.01)	-	0.99
-----------	------------	----	------------------	----------------	------------------	---	------

[a] Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis. [b] En KBr. [c] Relación obtenida mediante microscopía electrónica de barrido.

Para comprobar la naturaleza enantiopura de los compuestos, se registraron los espectros de dicroísmo circular (DC) de los prolígandos H_2Et_2 -(*M*)-binaba y H_2Et_2 -(*P*)-binaba, de los oxamatocomplejos mononucleares de cobre(II) $(\text{NBu}_4)_2\{\text{Cu}[(\text{M})\text{-binaba}]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NBu}_4)_2\{\text{Cu}[(\text{P})\text{-binaba}]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y de las cadenas heterobimetálicas $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ (**6c-7c**) y $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ (**6b-7b**).

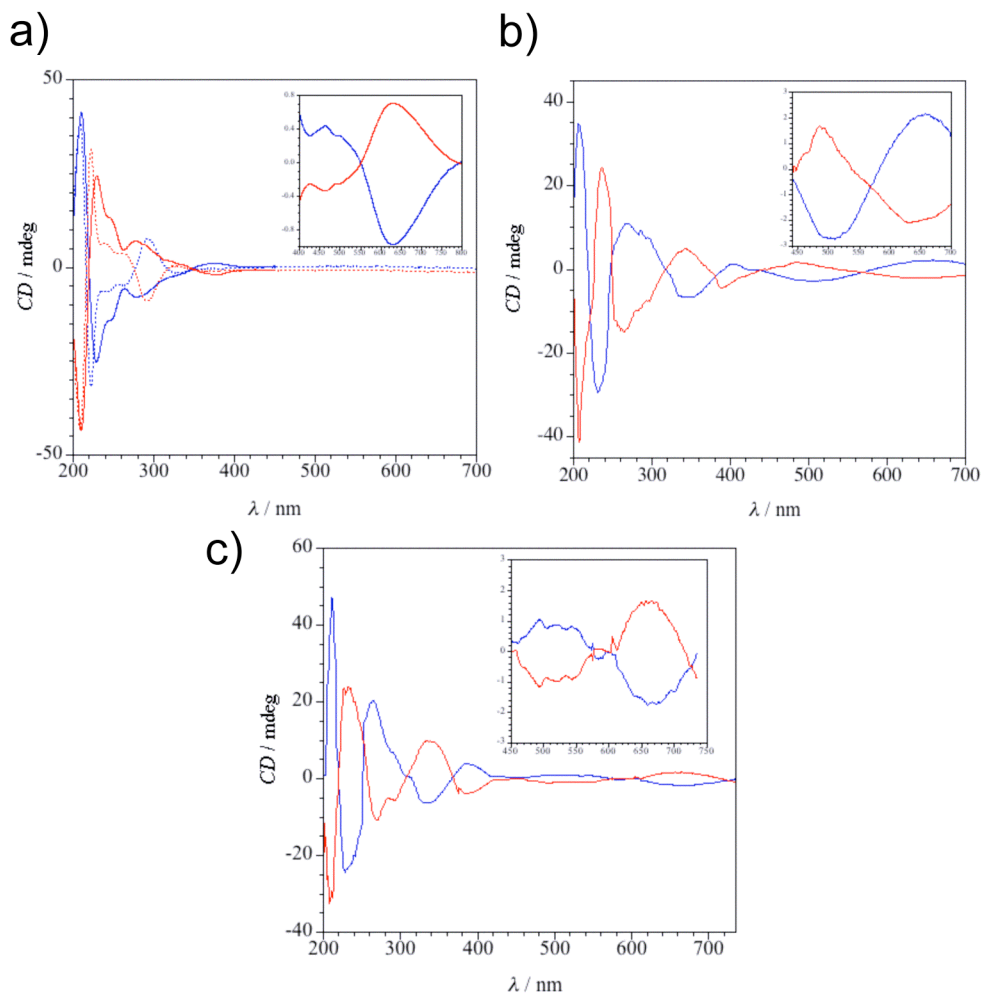


Figura I.34. (a) Representación gráfica del espectro de DC de H_2Et_2 -(*M*)-binaba(---), H_2Et_2 -(*P*)-binaba(---), $(\text{NBu}_4)_2\{\text{Cu}[(\text{M})\text{-binaba}]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (—) y $(\text{NBu}_4)_2\{\text{Cu}[(\text{P})\text{-binaba}]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (—) en CH_3CN ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). En el recuadro se muestra el espectro de DC en la región del visible para $(\text{NBu}_4)_2\{\text{Cu}[(\text{M})\text{-binaba}]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NBu}_4)_2\{\text{Cu}[(\text{P})\text{-binaba}]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (b) y (c) Representación gráfica del espectro de DC en pastillas de KBr (1mg en 100mg de KBr) de **6c-7c** y **6b-7b** (trazos azules y rojos para cada pareja de enantiómeros), respectivamente. En el recuadro se muestra el espectro de DC en la región del visible.

Así pues en los espectros de DC en ACN de los dos enantiómeros para los prolígandos y los precursores de Cu(II) (Figura I.34a), se observó que cada enantiómero era prácticamente la imagen especular del otro. En el caso concreto del complejo mononuclear $(\text{NBu}_4)_2\{\text{Cu}[(M)\text{-binaba}]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se observaron efectos Cotton positivos a 210 y 370 nm y negativos a 230, 250, 275 y 628 nm. Las bandas que aparecen en la región UV se asignaron a transferencias de carga metal-ligando (TCML) y a transiciones *intraligando* (IL). Mientras que la banda observada en la región del visible en el espectro de DC para $(\text{NBu}_4)_2\{\text{Cu}[(M)\text{-binaba}]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NBu}_4)_2\{\text{Cu}[(P)\text{-binaba}]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (en los prolígandos no aparece) fue atribuida a las transiciones d-d como consecuencia de la quiralidad que cada uno de los correspondientes ligandos enantiopuros (*M* o *P*) induce en el cobre(II).

El espectro de DC de las cadenas heterobimetálicas **6c-7c** y **6b-7b** (Figuras I.34b y I.34c) confirma la configuración absoluta de los centros metálicos quirales, mostrándose cada uno de los enantiómeros de cada pareja de cadenas como una imagen casi especular del otro enantiómero. Así pues, en las cadenas heterobimetálicas se observaron efectos Cotton positivos a 215, 265 y 400 nm (**6c**) y 210, 270 y 400 nm (**6b**), y efectos Cotton negativos a 230 y 335 nm (**6c**) y 235 y 350 nm (**6b**). Estos efectos Cotton (positivos y negativos) pueden ser explicados como consecuencia de la transmisión efectiva de la información quiral contenida en los ligandos enantiopuros hacia los dos centros metálicos. Para las dos parejas de cadenas, las bandas que aparecen en la región visible del espectro de DC fueron asignadas a las transiciones d-d. Mientras que en la región del UV las bandas que aparecen fueron atribuidas a transferencias de carga metal-ligando (TCML) y a transiciones *intraligando* (IL), asignándose de este modo por comparación con el espectro DC en disolución de los prolígandos y de los precursores de Cu(II).

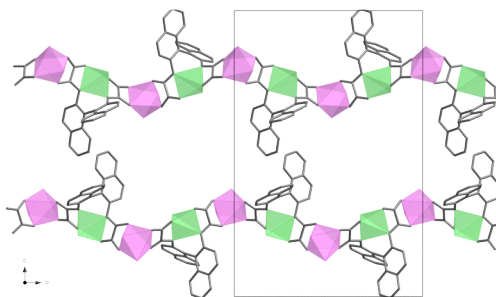
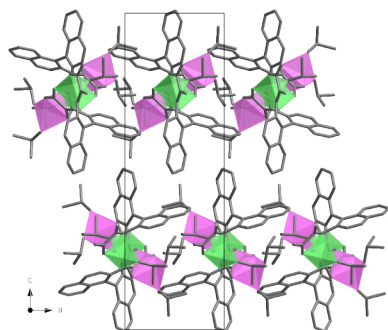
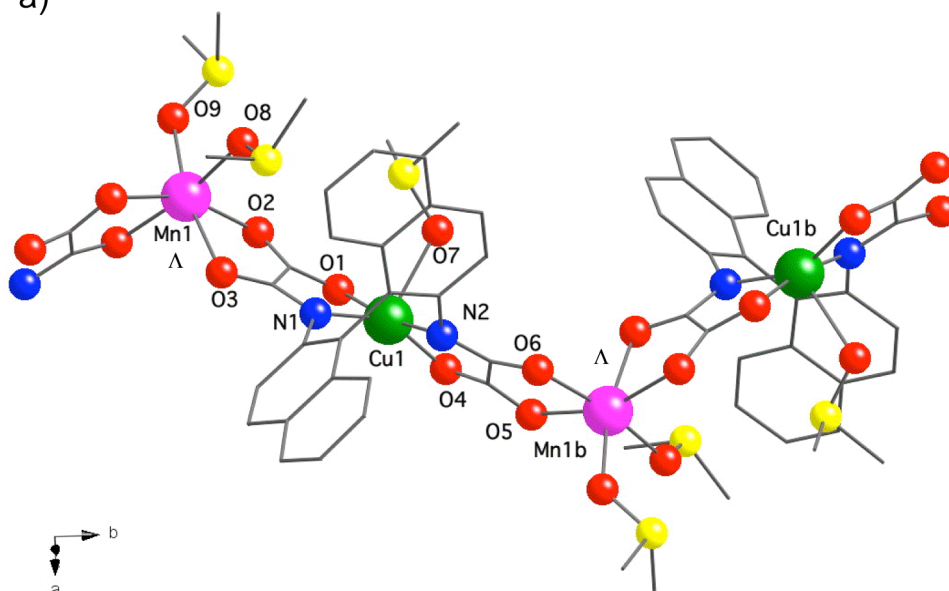
I.B.3. Descripción de las estructuras.

Estructuras de las cadenas heterobimetálicas cobre(II)-manganeso(II).

$\{\text{Cu}[(M)\text{-binaba}]\text{Mn}(\text{DMSO})_3\} \cdot 0.5\text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**6c**), $\{\text{Cu}[(P)\text{-binaba}]\text{Mn}(\text{DMSO})_3\} \cdot 0.5\text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**7c**) y $\{\text{Cu}[\text{binaba}]\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMSO})_2\} \cdot 0.5\text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**8c**). Los compuestos **6c** y **7c** cristalizan en el grupo espacial no centrosimétrico $P2_12_12_1$, mientras que el compuesto **8c** lo hace en el grupo espacial centrosimétrico $P2_1/c$. Las estructuras consisten en cadenas neutras en zig-zag $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ con puente oxamato, enantioméricamente puras (**6c** y **7c**) y aquirales (**8c**), junto con moléculas de dimetilsulfóxido y agua de cristalización y coordinación (Figuras I.35, I.36 y I.37). En cada cadena, las entidades mononucleares bis(oxamato)cuprato $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2-}$ (*L* = (*M*)-binaba, (*P*)-binaba y binaba) actúan como ligandos bisdidentados frente a las unidades *cis*-bis(dimetilsulfóxido)manganeso(II) a través de los átomos de oxígeno carbonilo de los grupos oxamato (Figuras I.35a, I.36a y I.37a).

Los átomos de cobre presentan un entorno de coordinación de tipo pirámide de base cuadrada bastante distorsionado, con dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los dos ligandos oxamato en conformación *trans* [Cu-N = 1.931(7)–1.939(6) Å (**6c**), 1.940(8)–1.951(6) Å (**7c**) y 1.951(4)–1.957(4) Å (**8c**) y Cu-O =

a)



57

Además, sólo se encuentra presente uno de los dos posibles enantiómeros en las dos primeras cadenas [(*M*) y (*P*) para **6c** y **7c**, respectivamente] y una alternancia regular de los dos enantiómeros [(*M*) y (*P*)] en cadenas vecinas para **8c**.

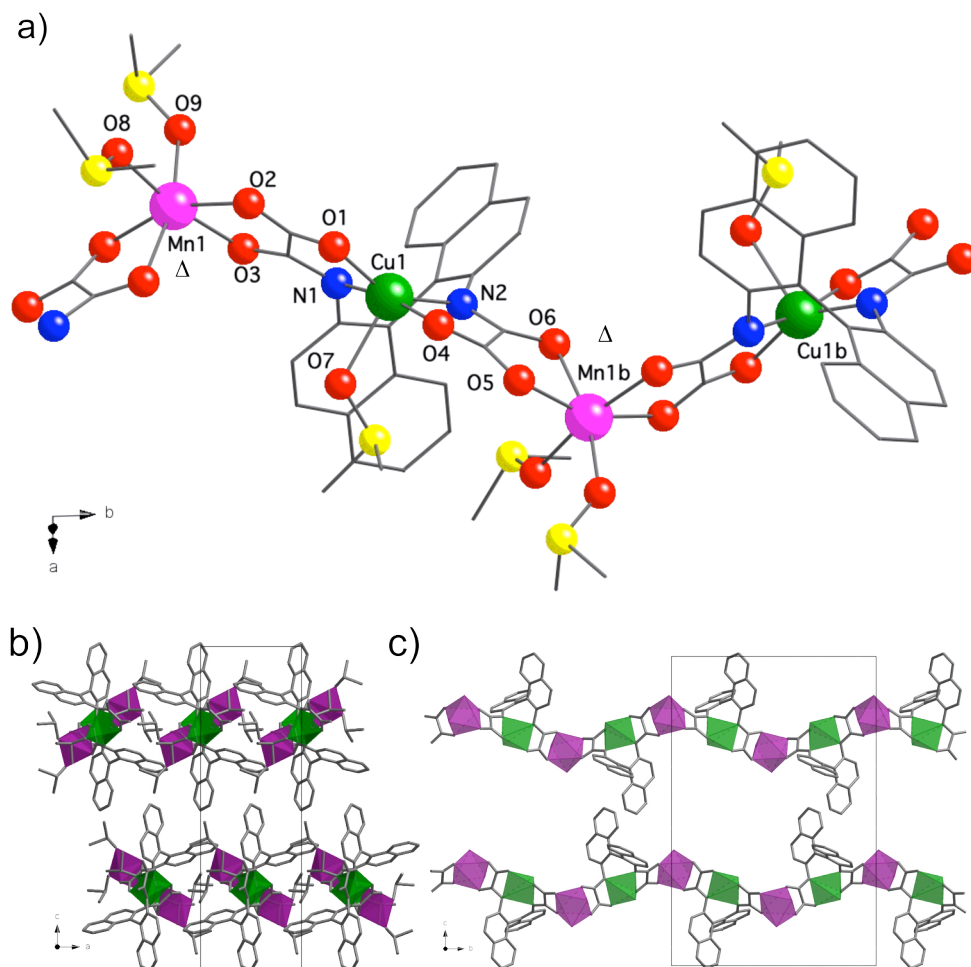


Figura I.36. (a) Vista de la cadena Mn^{II}Cu^{II} **7c** con la notación de los átomos (códigos de simetría: a = -x+1, y-1/2, -z+1/2). (b) y (c) Vista del empaquetamiento cristalino de **7c** en el plano *ac* y *bc*, respectivamente. Los átomos (Δ)-Mn^{II} y (*P*)-Cu^{II} se representan como poliedros morados oscuros y verdes oscuros, respectivamente.

Los átomos de manganeso poseen un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, con dos moléculas de dimetilsulfóxido (**6c** y **7c**) o una molécula de dimetilsulfóxido y una molécula de agua (**8c**) coordinadas en posiciones *cis* y cuatro átomos de oxígeno carbonilo de dos ligandos oxamato [Mn-O = 2.109(7)–2.209(6) Å (**6c**), 2.139(8)–2.215(6) Å (**7c**) y 2.148(3)–2.211(3) Å (**8c**)], siendo tanto las distancias como la esfera de coordinación del ión manganeso(II) similares a los valores que se han descrito con anterioridad en otras cadenas CuMn.²⁷ La separación Mn(1)··Cu(1) a lo largo de la cadena a través del puente oxamato [5.347(2)–5.399(2) Å (**6c**), 5.359(2)–5.411(2) Å (**7c**) y 5.3662(8)–5.4171(8) Å (**8c**)] también presenta valores comparables a las cadenas descritas anteriormente.

De los dos isómeros posibles para los átomos de Mn, solamente el isómero (Δ)- está presente en **6c**, mientras que en **7c** únicamente hay isómero (Δ). De tal modo que la repetición de las unidades quirales (M)-Cu^{II}-(Δ)-Mn^{II} (**6c**) y (P)-Cu^{II}-(Δ)-Mn^{II} (**7c**) da lugar a una estructura quiral formada por cadenas quirales enantiopuras en zig-zag en **6c** y **7c**, respectivamente (Figuras I.35b y I.36b). Por el contrario en el caso de **8c** se observan dos tipos diferentes de cadenas que se van alternando regularmente en el plano ac , cada una de estas cadenas se construyen a partir de la repetición de unidades (M)-Cu^{II}-(Δ)-Mn^{II} y (P)-Cu^{II}-(Δ)-Mn^{II}, de este modo lo que se obtiene es una estructura aquiral formada por cadenas en zig-zag (Figura I.37b).

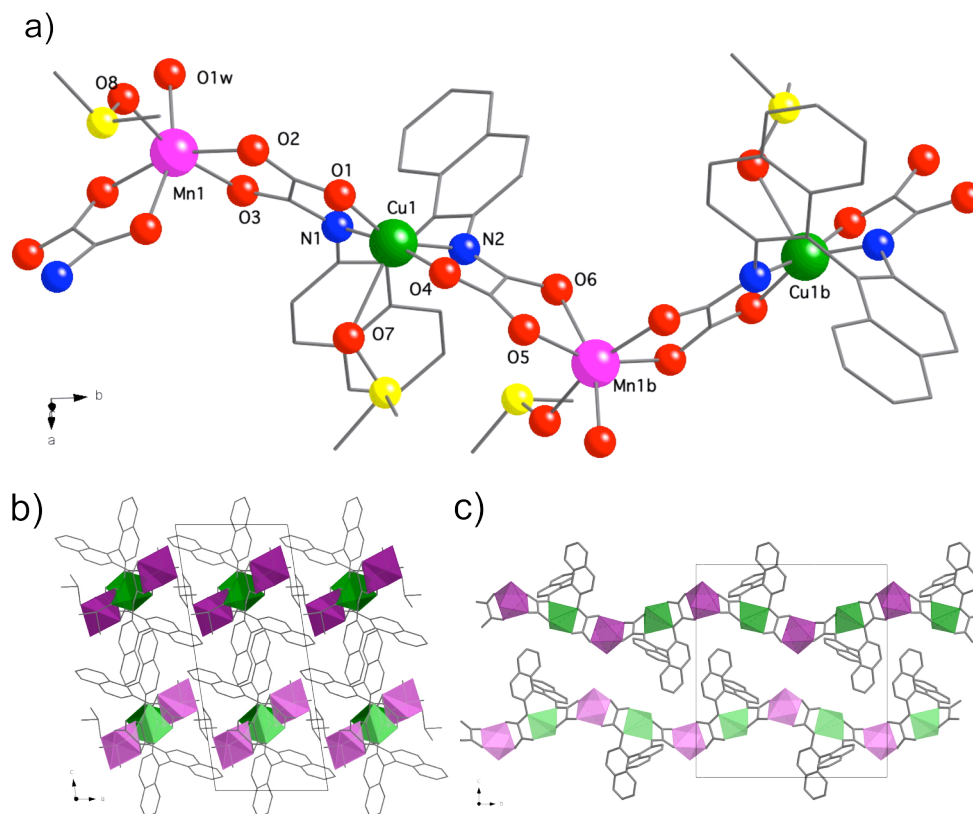


Figura I.37. (a) Vista de la cadena Mn^{II}Cu^{II} **8c** con la notación de los átomos (códigos de simetría: $a = -x+1$, $y+1/2$, $-z+3/2$). (b) y (c) Vista del empaquetamiento cristalino de **8c** en el plano ac y bc , respectivamente. Los átomos (Δ)-Mn^{II} y (Δ)-Mn^{II} están pintados como poliedros morados claros y oscuros, respectivamente. Los átomos (M)-Cu^{II} y (P)-Cu^{II} se representan como poliedros verdes claros y oscuros, respectivamente.

Las cadenas en **6c**, **7c** y **8c** se disponen paralelas a lo largo de la dirección $[010]$, encontrándose bien aisladas unas de otras. Tanto los grupos aromáticos del ligando, que son muy voluminosos, como las moléculas de dimetilsulfóxido coordinadas, permiten que los iones metálicos de cadenas vecinas estén bien separados unos de otros, siendo las distancias metal-metal más cortas entre cadenas vecinas: Mn1 \cdots Mn1 = 8.866(2) Å y Mn1 \cdots Cu1 = 8.042(2) Å (**6c**); Mn1 \cdots Mn1 = 8.857(2) Å y Mn1 \cdots Cu1 = 8.0979(17) Å (**7c**); Mn1 \cdots Mn1 = 7.8324(9) Å

y $\text{Mn1} \cdots \text{Cu1} = 8.0587(9) \text{ \AA}$ (**8c**). Cabe mencionar el hecho que las distancias $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ entre cadenas en el compuesto racémico son aproximadamente 1 \AA más pequeñas que en las cadenas quirales enantioméricamente puras, debido a la alternancia regular de los motivos (*M*)-(Δ) y (*P*)-(Δ).

Estructuras de las cadenas heterobimetálicas cobalto(II)-cobre(II).

$\{\text{Cu}[(M)\text{-binaba}]\text{Co}(\text{DMF})_2\} \cdot \text{DMF}$ (6b**) y $\{\text{Cu}[(P)\text{-binaba}]\text{Co}(\text{DMF})_2\} \cdot \text{DMF}$ (**7b**).**
Los compuestos **6b** y **7b** cristalizan en el grupo espacial no centrosimétrico $C222_1$. Las estructuras de **6b** y **7b** consisten en cadenas en zig-zag neutras $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ con puente oxamato junto con moléculas de dimetilformamida de cristalización y coordinación (Figuras I.38 y I.39). En cada cadena, las entidades mononucleares bis(oxamato)cuprato $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2-}$ ($\text{L} = (M)\text{-binaba}$ y (*P*)-binaba) actúan como ligandos bisdidentados frente a las unidades *cis*-bis(dimetilformamida)cobalto(II) a través de los átomos de oxígeno carbonilo de los grupos oxamato (Figuras I.38a y I.39a).

Los átomos de cobre presentan un entorno de coordinación cuadrado bastante distorsionado, con dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los dos ligandos oxamato en conformación *trans* [$\text{Cu}(1)\text{-N}(1) = 1.952(2) \text{ \AA}$ (**6b**) y $1.941(2) \text{ \AA}$ (**7b**) y $\text{Cu-O} = 1.960(2) \text{ \AA}$ (**6b**) y $1.956(2) \text{ \AA}$ (**7b**)] en el plano basal. La gran desviación respecto al plano que presenta la entidad CuN_2O_2 [$0.384(3) \text{ \AA}$ para $\text{N}(1)$ y $0.340(2) \text{ \AA}$ para $\text{O}(1)$ en **6b** y $0.387(3) \text{ \AA}$ para $\text{N}(1)$ y $0.380(3) \text{ \AA}$ para $\text{O}(1)$ en **7b**], genera una distorsión tetraédrica del plano basal del $\text{Cu}(1)$ considerable [siendo el ángulo diedro entre los planos $\text{N}(1)\text{-Cu}(1)\text{-O}(1)$ y $\text{N}(1a)\text{-Cu}(1)\text{-O}(1a)$ de $31.69(9)^\circ$ y $33.93(9)^\circ$ para **6b** y **7b**, respectivamente], estando presente sólo uno de los dos posibles enantiómeros en cada cadena [(*M*) y (*P*) para **6b** y **7b**, respectivamente].

Los átomos de cobalto en **6b** y **7b** poseen un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, con dos moléculas de dimetilformamida coordinadas en posiciones *cis* y cuatro átomos de oxígeno carbonilo de dos ligandos oxamato [$\text{Co-O} = 2.091(3)\text{-}2.119(2) \text{ \AA}$ (**6b**) y $2.079(2)\text{-}2.108(2) \text{ \AA}$ (**7b**)], siendo tanto las distancias como la esfera de coordinación del ión cobalto(II) similares a los valores que se han descrito en anteriores cadenas. La separación $\text{Co}(1) \cdots \text{Cu}(1)$ a lo largo de la cadena a través del puente oxamato [$5.298(1) \text{ \AA}$ (**6b**) y $5.292(1) \text{ \AA}$ (**7b**)] también presenta valores comparables a cadenas descritas anteriormente.

De los dos isómeros posibles, solamente el isómero (Δ) está presente en **6b**, mientras que en **7b** únicamente hay isómero (Δ), hecho que confirma la transferencia de la información quiral desde el ligando precursor a los metales y, por tanto, a la correspondiente cadena heterobimetálica. De tal modo que la repetición de las unidades quirales (*M*)- $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-(Δ)-Co}^{\text{II}}$ (**6b**) y (*P*)- $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-(Δ)-Co}^{\text{II}}$ (**7b**) da lugar a una estructura quiral formada por cadenas quirales enantiopuras en zig-zag en **6b** y **7b**, respectivamente (Figuras I.38b y I.39b).

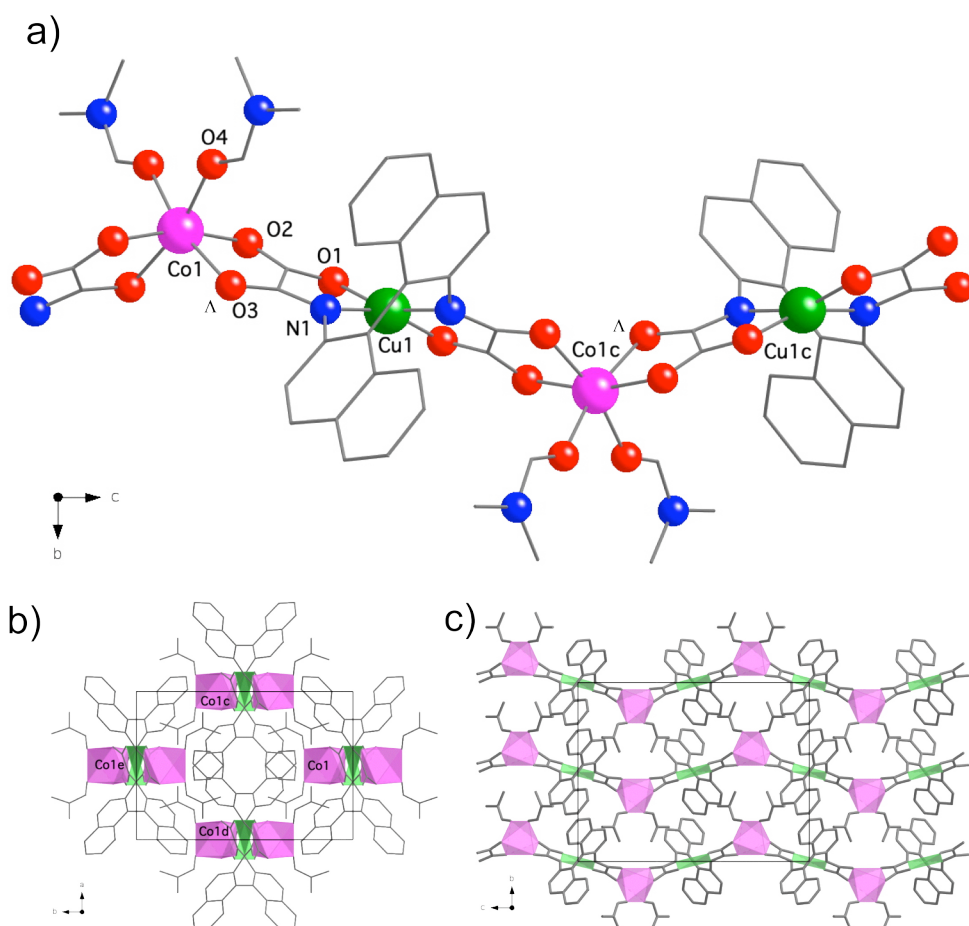


Figura I.38. (a) Vista de la cadena $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ **6b** con la notación de los átomos (códigos de simetría: $c = -x+1, -y, z+1/2$). (b) y (c) Vista del empaquetamiento cristalino de **6b** a lo largo de los ejes c y a , respectivamente. Los átomos $(\Lambda)\text{-Co}^{\text{II}}$ y $(M)\text{-Cu}^{\text{II}}$ se representan como poliedros morados claros y verdes claros, respectivamente (códigos de simetría: $c = x+1/2, y+1/2$; $d = x-1/2, y+1/2, z$; $e = x, y+1, z$).

Las cadenas en **6b** y **7b** se disponen paralelamente a lo largo de la dirección [001], encontrándose mejor aisladas unas de otras que en el caso de las cadenas $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ (**6c–7c**) (Figuras I.38c y I.39c). El gran tamaño de los ligandos, así como la presencia de moléculas de dimetilformamida coordinadas, permiten que los iones metálicos de cadenas vecinas estén bien separados, siendo las distancias $\text{Co}(1) \cdots \text{Co}(1)$ y $\text{Co}(1) \cdots \text{Cu}(1)$ más cortas entre cadenas vecinas de: 9.3233(15) y 9.1947(12) Å (**6b**) y 9.5239(15) y 9.2827(11) Å (**7b**).

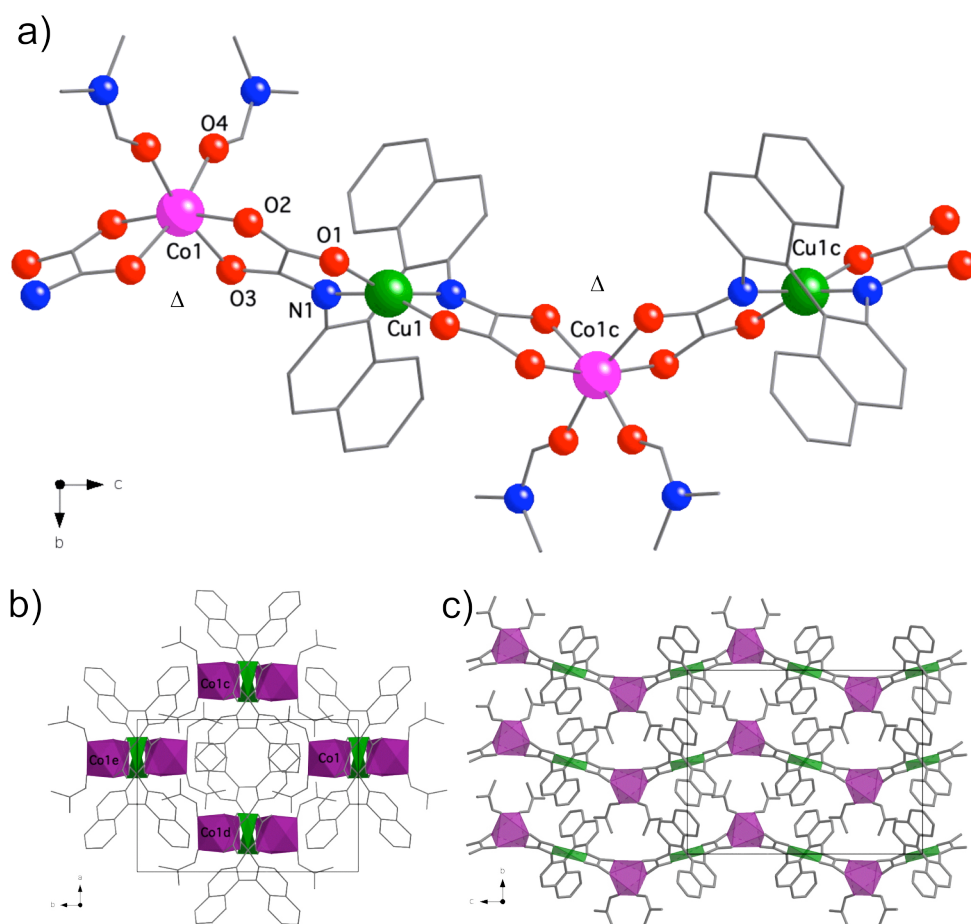


Figura I.39. (a) Vista de la cadena $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ **7b** con la notación de los átomos (códigos de simetría: $c = -x+1, -y, z+1/2$). (b) y (c) Vista del empaquetamiento cristalino de **7b** a lo largo de los ejes c y a , respectivamente. Los átomos $(\Delta)\text{-Co}^{\text{II}}$ y $(P)\text{-Cu}^{\text{II}}$ se representan como poliedros morados oscuros y verdes oscuros, respectivamente (códigos de simetría: $c = x+1/2, y+1/2, z$; $d = x-1/2, y+1/2, z$; $e = x, y+1, z$).

I.B.4. Propiedades Magnéticas.

Cadenas cobre(II)-manganeso(II).

La representación gráfica de $\chi_{\text{M}}T$ frente a T para las cadenas $\text{MnCuL}(\text{DMSO})_m(\text{H}_2\text{O})_n \cdot x\text{DMSO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**6c-8c**) (siendo χ_{M} la susceptibilidad magnética por unidad $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ y T la temperatura) se muestra en la Figura I.40. Los valores de $\chi_{\text{M}}T$ a temperatura ambiente, varían en el estrecho intervalo: 4.21–4.36 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, siendo más bajos de lo esperado para la suma de las contribuciones de un ión Cu^{II} cuadrado ($\chi_{\text{M}}T = 0.40 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ con $S_{\text{Cu}} = 1/2$ y $g = 2.10$) y un Mn^{II} octaédrico de espín alto ($\chi_{\text{M}}T = 4.37 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ con $S_{\text{Mn}} = 5/2$ y $g = 2.00$) aislados magnéticamente (ec. 14). Esto es debido al acoplamiento

antiferromagnético intracadena entre los iones Cu^{II} y Mn^{II} a través del puente oxamato.

Al enfriar, $\chi_{\text{M}}T$ disminuye presentando un mínimo a 107, 110 y 79 K para **6c**, **7c** y **8c**, respectivamente. La presencia de este mínimo es característica de cadenas ferrimagnéticas cobre(II)-manganeso(II). Finalmente, $\chi_{\text{M}}T$ aumenta hasta alcanzar valores de 74.7 y 58.4 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 2.0 K para **6c** y **7c**, respectivamente, al ser aplicado un campo magnético dc de 100 G. En el caso de **8c**, $\chi_{\text{M}}T$ aumenta hasta un valor de 58.4 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 5 K, para posteriormente descender debido probablemente a interacciones intermoleculares, no observándose máximo en la representación gráfica de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura por encima de 2 K.

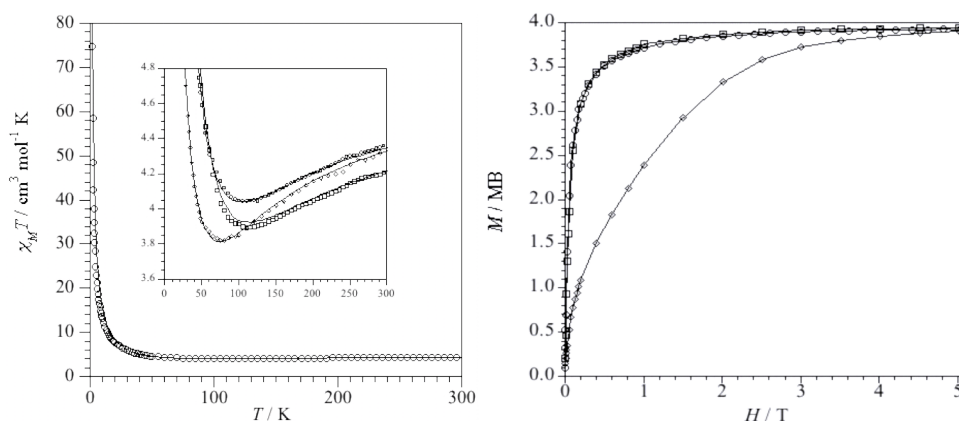


Figura I.40. Representación gráfica de $\chi_{\text{M}}T$ frente a T (izquierda) y de M frente a H (derecha) de las cadenas $\text{MnCuL}(\text{DMSO})_m(\text{H}_2\text{O})_n \cdot x\text{DMSO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**6c** (Δ), **7c** (\square) y **8c** (\circ)). En el recuadro se muestra el mínimo de $\chi_{\text{M}}T$.

La representación gráfica de M frente a H a 2.0 K para las cadenas $\text{MnCuL}(\text{DMSO})_m(\text{H}_2\text{O})_n \cdot x\text{DMSO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**6c–8c**) (siendo M la magnetización por unidad MnCu y H el campo magnético aplicado) se muestra en la Figura I.40. El valor de la magnetización de saturación M_{S} a 5.0 T ($M_{\text{S}} = 3.90\text{--}3.94 N\beta$) corresponde al de un estado $S = 2$ ($M_{\text{S}} = 3.95 \text{ MB}$, con $g_{\text{Mn}} = 2.0$ y $g_{\text{Cu}} = 2.1$) (ec. 15) resultante del acoplamiento antiferromagnético entre el ión Mn^{II} ($S = 5/2$) y el ión Cu^{II} ($S = 1/2$).

Es interesante destacar que las curvas de magnetización para **6c** y **7c** muestran una rápida saturación, alcanzándose un 98 % de la M_{S} con un campo de 1000 G. Esto revela una fuerte correlación a corto alcance a lo largo de la cadena favoreciendo la alineación antiparalela de los espines de Cu^{II} y Mn^{II} . Sin embargo, la magnetización aumenta más lentamente con el campo aplicado para el compuesto racémico **8c**. La forma de la representación gráfica M frente a H para **8c**, en contraste con la observada para **6c** y **7c**, sugiere la existencia de un débil acoplamiento magnético *intramolecular* y/o interacciones antiferromagnéticas *intercadena*. Estas interacciones entre cadenas podrían ser bastantes fuertes en el caso de **8c**, hecho que estaría de acuerdo con la menor distancia entre cadenas existente para **8c** al ser comparadas con **6c** y **7c**.

Los datos de la susceptibilidad magnética de esta serie de cadenas han sido interpretados cuantitativamente con el modelo unidimensional descrito por Kahn *et al.*²⁹ descrito anteriormente. El ajuste de los datos magnéticos de todas las cadenas mediante dicho modelo, nos proporciona los valores de g_{Cu} y $-J$ para las cadenas estudiadas (Tabla I.13). Además la curva teórica reproduce bastante bien el mínimo, tal y como se observa en la Figura I.40.

El acoplamiento antiferromagnético entre los iones Cu^{II} y Mn^{II} a través del puente oxamato en **6c-8c** es algo más débil que lo observado para cadenas similares anteriormente descritas.²⁷ La razón reside en la distorsión tetraédrica del entorno de los átomos de Cu^{II} en **6c-8c** y en la consiguiente gran desviación respecto al plano de la entidad CuN_2O_2 . Los átomos de cobre(II) en esas otras cadenas residen en el plano del oxamato, permitiendo un mejor solapamiento de los orbitales magnéticos de los iones Cu^{II} y Mn^{II} a través del puente oxamato.

Los valores observados para las distancias y los ángulos alrededor del ión cobre(II) en **6c-8c** son muy similares. Por lo tanto, el menor valor de J cuando se compara el compuesto racémico (**8c**) con los enantioméricamente puros (**6c** y **7c**) se podría explicar por las diferencias en el entorno de coordinación de los iones manganeso(II). Así, haciendo un estudio más profundo de la estructura cristalina de **6c-8c**, vemos que no existen diferencias significativas en las distancias Mn-O. Sin embargo, encontramos algunas diferencias importantes en los ángulos entre los enlaces *cis*- (α y β) y *trans*- (γ). Así pues, mientras que en los tres compuestos (**6c-8c**) los valores de α y β son prácticamente idénticos, el valor de γ en el compuesto **8c** difiere considerablemente de los valores de **6c** y **7c**. Pudiendo ser esta distorsión importante, la causante del débil acoplamiento antiferromagnético en el compuesto racémico (**8c**).

Tabla I.13. Valores obtenidos para el ajuste de las cadenas cobre(II)-manganeso(II).

Comp.	ΔT_{ajuste}	$-J[a]$	$g_{Cu}[b]$	$g_{Mn}[c]$	$\alpha[d][^\circ]$	$\beta[d][^\circ]$	$\gamma[d][^\circ]$
6c	6-300	25.2	2.10	2.0	157.5(2)	166.9(2)	169.2(2)
7c	6-300	26.6	2.15	2.0	156.6(3)	165.9(3)	169.4(3)
8c	6-300	18.9	2.10	2.0	157.62(12)	165.40(15)	159.86(13)

[a] Constante de acoplamiento magnético en cm^{-1} . [b] Factor de Landé del $Cu(II)$. [c] Factor de Landé del $Mn(II)$ fijado en 2.0.

[d] Ángulos entre enlaces O(2)-Mn(1)-O(5) (α), O(6)-Mn(1)-O(9) (β) y O(3)-Mn(1)-O(8) (γ).

Cadenas cobalto(II)-cobre(II).

La representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T de las cadenas $CoCuL(DMF)_m(H_2O)_n \cdot xDMF \cdot yH_2O$ (**6b-8b**) (siendo χ_M la susceptibilidad magnética por unidad $Co^{II}Cu^{II}$ y T la temperatura) se muestra en la Figura I.41. A temperatura ambiente el valor de $\chi_M T$ varía en el estrecho intervalo de 3.05-3.32 $cm^3 mol^{-1} K$, siendo más bajo de lo esperado para la suma de las contribuciones de un Cu^{II} cuadrado ($\chi_M T = 0.40 cm^3 mol^{-1} K$ para $S_{Cu} = 1/2$ con $g = 2.10$) y un Co^{II} octaédrico de espín alto con un estado fundamental orbitalmente degenerado 4T_1 ($\chi_M T \approx 2.5-3.5 cm^3 mol^{-1} K$ para $S_{Co} = 3/2$ y $L_{Co} = 1$) aislados magnéticamente (ec. 17).

Al enfriar, $\chi_M T$ disminuye presentando un mínimo a 85 (**6b** y **7b**) y 51 K (**8b**), variando el $\chi_M T$ del mínimo entre 2.36–2.63 cm³ mol⁻¹ K, característico de una cadena ferrimagnética con un acoplamiento antiferromagnético cobalto(II)–cobre(II) importante. A continuación $\chi_M T$ aumenta hasta alcanzar valores de 12.1 (**6b**) y 18.0 cm³ mol⁻¹ K (**7b**), a 2.0 K con un campo magnético dc de 100 G. Para el complejo **8b** $\chi_M T$ aumenta hasta alcanzar un valor máximo de 11.9 cm³ mol⁻¹ K a 5.0 K como consecuencia de los efectos de saturación y/o a la anisotropía magnética del estado fundamental. El hecho de que no se observen máximos de χ_M nos permite descartar que exista un orden antiferromagnético a largo alcance, y por lo tanto podemos concluir que las cadenas están bien aisladas unas de otras.

La representación gráfica de M frente a H a 2.0 K de la serie de cadenas CoCuL(DMF)_m(H₂O)_n · x DMF · y H₂O (**6b–8b**) (siendo M la magnetización por unidad CoCu y H el campo magnético aplicado) se muestra en las Figuras I.41. El valor de la magnetización a 5.0 T ($M = 0.98$ – $1.30 N\beta$), es próximo al esperado para una cancelación parcial del espín resultante del acoplamiento antiferromagnético entre el ión Co^{II} ($S_{eff} = 1/2$, $g = 4.2$) y el ión Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.1$) (ec. 18).

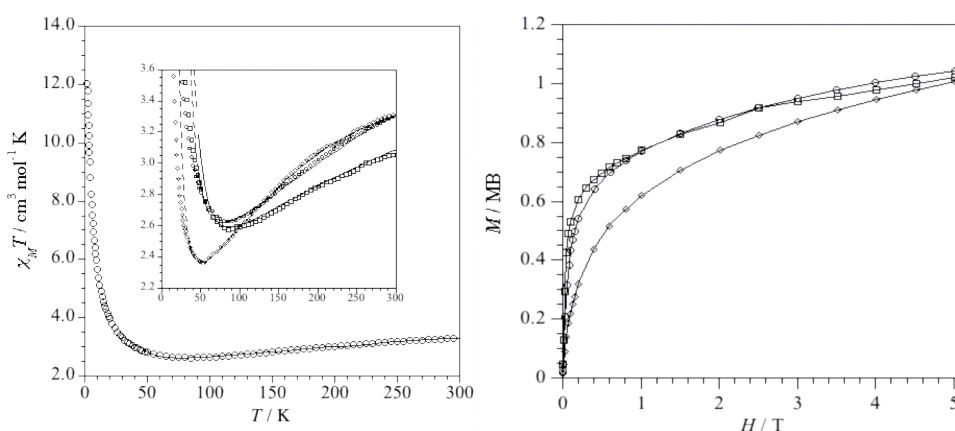


Figura I.41. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T (izquierda) y de M frente a H (derecha) de las cadenas CoCuL(DMF)_m(H₂O)_n · x DMF · y H₂O [**6b** (Δ), **7b** (\square) y **8b** (\circ)]. En el recuadro se muestra el mínimo de $\chi_M T$.

La curva de magnetización de las cadenas **6b** y **7b** muestra un incremento relativamente rápido de la magnetización, alcanzándose un 80 % de la M_S con un campo de 1000 G. Esto revela una fuerte correlación a corto alcance a lo largo de la cadena favoreciendo la alineación antiparalela de los espines de Cu^{II} y Co^{II}. Sin embargo, la magnetización aumenta más lentamente con el campo aplicado para el compuesto racémico **8b**, tal y como ocurría en la cadena racémica de Mn^{II}Cu^{II}. Por tanto, podemos concluir que este fenómeno en el compuesto **8b** es debido a un acoplamiento magnético *intramolecular* más débil y a interacciones *intercadenas* antiferromagnéticas.

Para poder analizar los datos de susceptibilidad magnética se ha utilizado el modelo “branch chain model” desarrollado por Drillon *et al.*³⁰ descrito anteriormente. El ajuste de los datos experimentales utilizando este modelo en el intervalo de temperaturas de 45–290 K (**6b** y **7b**) y 35–290 K (**8b**), confirman la

interacción antiferromagnética a través del puente oxamato (Tabla I.14). La curva teórica reproduce bastante bien el mínimo observado en la representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T . El acoplamiento antiferromagnético entre los iones Cu^{II} y Co^{II} a través del puente oxamato en **6b-8b** es algo más pequeño que el obtenido para las cadenas cobalto(II)-cobre(II) descritas en el subcapítulo anterior. La causa de esta interacción más débil, podría deberse a la distorsión tetraédrica que sufre el cobre(II) respecto a la geometría cuadrada ideal. Los valores del parámetro de acoplamiento espín-orbita (λ) que se obtiene varían en el intervalo de -110 a -129, siendo por tanto en todos los casos inferiores al valor en el ión libre. Los valores que se obtienen de Δ para el ion Co^{II} de alto espín en las cadenas estudiadas (**6b-8b**), son similares a las cadenas anteriormente descritas. De forma similar a lo observado en las cadenas cobre(II)-manganeso(II) (**6c-8c**), el acoplamiento magnético encontrado para la cadena racémica **8b** es más débil que el obtenido para las cadenas enantiopuras (**6b** y **7b**), pudiéndose explicar este hecho del mismo modo que lo hemos hecho anteriormente para las cadenas cobre(II)-manganeso(II) (**6c-8c**).

Tabla I.14. Valores obtenidos para el ajuste de las cadenas cobalto(II)-cobre(II).

Complejo	ΔT_{ajuste}	$-J^{[\text{a}]}$ [cm ⁻¹]	$g_{\text{Cu}}^{[\text{b}]}$	$g_{\text{Co}}^{[\text{b}]}$	$\kappa^{[\text{c}]}$	$\Delta^{[\text{d}]}$ [cm ⁻¹]	$\lambda^{[\text{e}]}$ [cm ⁻¹]
6b	45-290	31.0	2.41	2.10	0.82	600	129
7b	45-290	32.5	2.42	2.10	0.83	650	110
8b	35-290	19.5	2.38	2.10	0.83	590	126

[a] Constante de acoplamiento magnético. [b] Factor de Landé. [c] Parámetro de reducción orbital. [d] Anisotropía local del ión Co(II). [e] Acoplamiento espín órbita (con $A = 3/2$).

Las medidas de susceptibilidad magnética AC real (χ_M') e imaginaria (χ_M'') en función de la temperatura para las cadenas $\text{CoCuL}(\text{DMF})_m(\text{H}_2\text{O})_n \cdot x\text{DMF} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**6b-8b**) se muestran en la Figura I.42. Mientras que en el compuesto racémico **8b**, no se observan efectos de lenta relajación de la magnetización por encima de 2 K. Para los compuestos **6b** y **7b** aparecen señales fuera de fase en χ_M'' a muy bajas temperaturas, siendo la señal χ_M'' dependiente de la frecuencia por debajo de 4 K. Este comportamiento magnético tan diferente entre los compuestos quirales y racémicos puede atribuirse bien a las grandes interacciones entre cadenas en **8b**, bien al pequeño valor de J , es decir a la menor interacción antiferromagnética intracadena.

A pesar que no se llega a observar el máximo de χ_M'' para **6b** y **7b** por debajo de 2.0 K (límite de nuestro susceptómetro SQUID), el comportamiento observado es típico de SCM. Por lo que, partiendo de la premisa que una cadena imán tiene un único tiempo de relajación (τ_0) con una barrera de energía (E_a), y considerando que la susceptibilidad adiabática es cero, es posible usar la ec. 23 donde ω es la

$$\ln(\chi_M'' / \chi_M') = \ln(\omega\tau_0) + E_a / k_B T \quad (23)$$

frecuencia del campo ac ($\omega = 2\pi\nu$), para estimar de forma aproximada los valores de τ_0 y E_a . Este método que ya ha sido aplicado satisfactoriamente con anterioridad en SMMs, se muestra en los recuadros de la Figura I.42 para los compuestos **6b** y

7b. A partir de esta representación se obtienen los siguientes valores: $\tau_0 = 1.9(1) \times 10^{-8}$ s y $E_a = 8.2(5) \text{ cm}^{-1}$ para **6b**, y $\tau_0 = 6.0(5) \times 10^{-8}$ s y $E_a = 8.1(5) \text{ cm}^{-1}$ para **7b**. Todos ellos se encuentran dentro del rango esperado para un comportamiento de cadena imán.

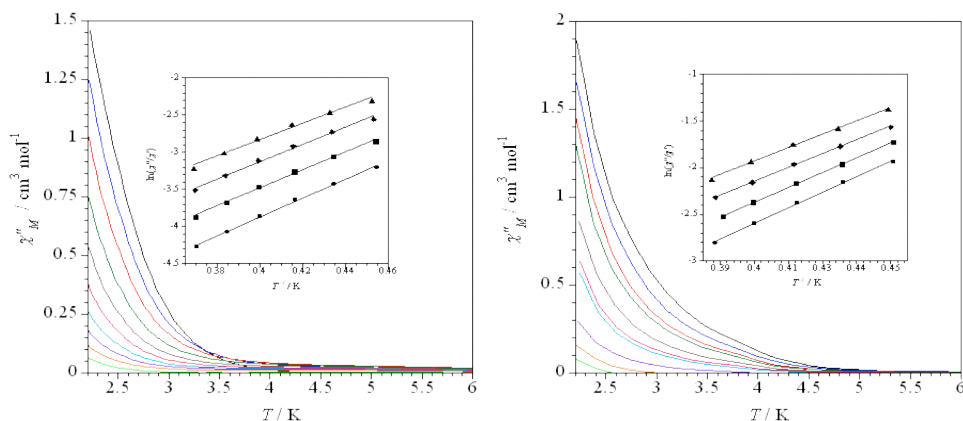


Figura I.42. Representación gráfica de χ_M'' (derecha) frente a T para las cadenas $\text{CoCuL}(\text{DMF})_m(\text{H}_2\text{O})_n \cdot x\text{DMF} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**6b** y **7b**) a diferentes frecuencias de campo oscilante.

Con objeto de confirmar los valores obtenidos con la ec. 23, se realizaron medidas AC a muy baja temperatura en el compuesto **6b**. Como se muestra en la Figura I.43, donde se representa la χ_M' y χ_M'' frente a T , la χ_M'' empieza a ser diferente de cero por debajo de 3.2 K, observándose una dependencia importante con la frecuencia, variando la temperatura del máximo de χ_M'' entre 1.8 K (5700 Hz) y 0.6 K (0.11 Hz). Además, aparece un segundo máximo en la susceptibilidad magnética *ac* a 0.4 K que no muestra dependencia de la frecuencia, que puede ser atribuido a un ordenamiento magnético tridimensional a bajas temperaturas.

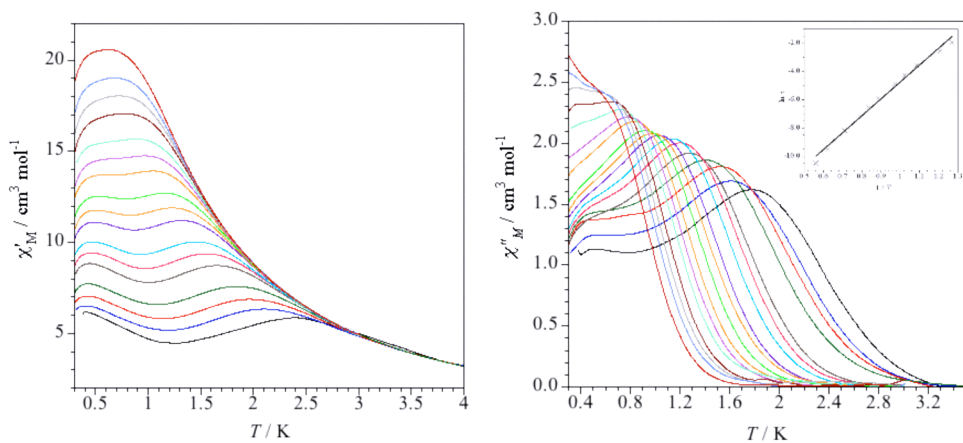


Figura I.43. Representación gráfica de χ_M' (izquierda) y χ_M'' (derecha) frente a T para la cadena $\text{CoCuL}(\text{DMF})_2 \cdot \text{DMF}$ (**6b**) a diferentes frecuencias de campo oscilante.

La variación de la temperatura del máximo de χ_M'' con respecto a la frecuencia del campo oscilante, nos permite obtener un valor del parámetro de Mydosh (F) de

0.21, el cual se encuentra dentro del rango de valores característico de un comportamiento de cadena imán ($0.1 < F < 0.3$), confirmando la presencia de un único proceso de lenta relajación de la magnetización y descartando un comportamiento de vidrio de espín ($F < 0.01$). La variación de los tiempos de relajación (τ) con la temperatura del máximo en **6b** sigue una ley de Arrhenius, típica de un mecanismo activado térmicamente. Los valores que se obtienen para $E_a = 9.2 \text{ cm}^{-1}$ y $\tau_0 = 2.2 \times 10^{-8} \text{ s}$, son consistentes con los valores de SCM que existen en la bibliografía. Además son muy cercanos a los valores que hemos obtenido usando la ec. 23 para los compuestos **6b** y **7b**.

I.B.5. Conclusiones.

En resumen, se ha sintetizado una nueva familia de cadenas heterobimetálicas enantioméricamente puras siguiendo métodos racionales de autoensamblaje molecular consistentes en el uso de complejos mononucleares quirales cobre(II)-(M,P)-binaba, que actúan como ligandos bisdidentados frente a iones manganeso(II) y cobalto(II). Siguiendo esta estrategia, la información quiral de los ligandos orgánicos (M)-binaba y (P)-binaba, se transfiere a las estereoquímicas de los metales (Mn^{II} , Co^{II} y Cu^{II}) de una forma controlada y, en última instancia, podemos predeterminar la configuración absoluta que van a tener las cadenas. Esta estrategia permite, por tanto, la obtención de cadenas quirales enantiopuras, las cuales se forman a partir de la repetición del motivo neutro quiral correspondiente (M)- $\text{Cu}^{\text{II}}(\Delta)\text{-M}^{\text{II}}$ [**6c** y **6b** con L = (M)-binaba) y (P)- $\text{Cu}^{\text{II}}(\Delta)\text{-M}^{\text{II}}$ (**7c** y **7b** con L = (P)-binaba)]. Por otra parte, cuando usamos el complejo mononuclear racémico cobre(II)-binaba frente al ión manganeso(II) o cobalto(II), se obtienen cadenas $\text{Cu}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}$ aquirales.

Desde un punto de vista magnético, ambas cadenas cobre(II)-manganeso(II) y cobalto(II)-cobre(II) se comportan como cadenas ferrimagnéticas con un moderado acoplamiento antiferromagnético entre los iones Cu^{II} y M^{II} ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$) a través del puente oxamato. Además, existe un acercamiento efectivo entre cadenas en **8c** en comparación con las cadenas enantiopuras lo que se refleja en el comportamiento magnético. Así, se observan interacciones antiferromagnéticas significativas *intercadena* en **8c**, como consecuencia de esta menor distancia entre cadenas (aproximadamente 1 \AA). Estas interacciones no aparecen para las cadenas enantiopuras. En el caso de las cadenas $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{II}}$ nos encontramos la misma situación, observándose para el compuesto racémico (**8b**) interacciones entre cadenas, que en los compuestos enantiopuros (**6b** y **7b**) no se presentan. Resumiendo, podemos concluir que existe un comportamiento magnético distinto para los compuestos enantioméricamente puros respecto a los racémicos, no debido a las propiedades ópticas sino al empaquetamiento cristalino.

De manera interesante, las cadenas enantiopuras $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ (**6b** y **7b**) muestran efectos de lenta relajación de la magnetización típicos de un comportamiento de cadena imán. Los ligandos aromáticos voluminosos [(M/P/Rac)-binaba] son responsables de este comportamiento. Por un lado, su gran tamaño permite separar de forma efectiva las cadenas entre sí, y por otro lado, los grupos oxamato de estos ligandos transmiten eficientemente la interacción antiferromagnética entre

los iones cobre(II) y cobalto(II), ésto junto con la anisotropia magnética local de los iones Co^{II} de espín alto octaédricos orbitalmente degenerados, dan lugar a la observación del comportamiento SCM. En el caso del compuesto racémico (**8b**), las interacciones magnéticas entre cadenas anteriormente mencionadas evitan el poder observar el comportamiento de cadena imán. Por el contrario, **6b** y **7b** son el primer ejemplo de cadenas quirales enantiopuras que exhiben una lenta relajación de la magnetización, constituyendo pues los primeros ejemplos de cadenas imán quirales.

Sin embargo, queda pendiente el estudio de la propiedad más interesante que podrían mostrar este tipo de compuestos, que consistiría en una interacción entre las propiedades ópticas y magnéticas (dicroísmo magneto-quiral). No obstante, existen dos problemas que imposibilitan dicho estudio: (i) el pequeño tamaño de los cristales y (ii) la T_B tan baja observada.

Nuestros esfuerzos actuales se centran en poder obtener nuevas cadenas imán quirales con mayores temperaturas de bloqueo (T_B), que nos permitirían poder estudiar este fenómeno de dicroísmo magneto-quiral.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Técnicas preparativas.

Todos los productos químicos utilizados eran de alto grado de calidad, y fueron comprados de casas comerciales y usados tal y como se recibieron. Los espectros RMN de ^1H y ^{13}C fueron realizados a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker AC 300 (300.1 MHz), usando $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ como disolvente y como patrón interno (δ 2.50). Los desplazamientos químicos aparecen en δ (ppm) frente al TMS. Los espectros Infrarrojos se realizaron con un espectrofotómetro FTIR Nicolet 5700 utilizando KBr. Los análisis elementales (C, H, N y S) fueron realizados por el servicio de Microanálisis de la Universidad Complutense de Madrid.

Síntesis de Ligandos.

2,4-dimetilfenileno-mono-oxamato (HEt[2,4-Me₂pa]). Se disolvió 2,4-dimetilanilina (7.42 mL, 60 mmol) en 120 mL de THF en un matraz de fondo redondo de 250 mL. A continuación, sobre la disolución incolora anterior se vertió el cloruro de etil oxalilo (7 mL, 60 mmol) de golpe, bajo vigorosa agitación a 0 ° C. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 1 h, tras dejar enfriar a temperatura ambiente, la disolución incolora resultante fue llevada a sequedad obteniéndose a un aceite. Tras 24 horas en nevera se observó la aparición de un sólido blanco, que fue recogido con H_2O , separado por filtración, y finalmente secado a vacío (10.89 g, Rendimiento 82 %).

Análisis calculados para $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (221): C, 65.16; H, 6.79; N, 6.33. Experimental: C, 65.38; H, 6.83; N, 6.68; RMN ^1H ($\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$) δ 1.12 (t, 3 H, CH_3), 1.98 (s, 6 H, 2 CH_3), 4.05 (q, 2 H, CH_2O), 6.78 (d, 1 H; H-5 de C_6H_4), 6.82 (s, 1 H, H-3 de C_6H_4), 6.94 (d, 1 H, H-6 de C_6H_4), 9.98 (s, 1 H, NH); IR (KBr) 3240 (NH), 3023, 3011 y 2969 (CH), 1723 y 1667 (CO) cm^{-1} .

2,5-dimetilfenileno-mono-oxamato (HEt[2,5-Me₂pa]). Se disolvió 2,5-dimetilanilina (7.5 mL, 60 mmol) en 150 mL de THF en un matraz de fondo redondo de 250 mL. A continuación, sobre la disolución incolora anterior se vertió el cloruro de etil oxalilo (7 mL, 60 mmol) de golpe, bajo vigorosa agitación a 0 ° C. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 1 h, tras dejar enfriar a temperatura ambiente, la disolución incolora resultante se llevó a sequedad. Tras 24 horas en nevera se observó la aparición de un sólido blanco terroso, que fue recogido con H_2O , separado por filtración, y finalmente secado a vacío (13.14 g, Rendimiento 99 %).

Análisis calculados para $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (221): C, 65.16; H, 6.79; N, 6.33. Experimental: C, 64.98; H, 6.83; N, 6.34; RMN ^1H ($\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$) δ 1.30 (t, 3 H, CH_3), 2.20 (s, 6 H, 2 CH_3), 4.32 (q, 2 H, CH_2O), 6.98 (d, 1 H; H-3 de C_6H_4), 7.12 (d, 1 H, H-4 de C_6H_4), 7.14 (s, 1 H, H-6 de C_6H_4), 10.20 (s, 1 H, NH); IR (KBr) 3245 (NH), 2981 y 2965 (CH), 1719 y 1657 (CO) cm^{-1} .

2,6-dimetilfenileno-mono-oxamato (HEt[2,6-Me₂pa]). Se disolvió 2,6-dimetilanilina (7.4 mL, 60 mmol) en 150 mL de THF en un matraz de fondo redondo de 250 mL. A continuación, sobre la disolución rosada anterior, se vertió el cloruro de etil oxalilo (7 mL, 60 mmol) de golpe bajo vigorosa agitación a 0 ° C. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 1 h, tras dejar enfriar a temperatura ambiente, la disolución incolora resultante se llevó a sequedad, obteniéndose un aceite incoloro que se mantuvo en nevera durante 24 horas hasta la aparición de un sólido blanco, que fue recogido con H_2O , separado por filtración, y finalmente secado a vacío (11.87 g, Rendimiento 89 %).

Análisis calculados para $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (221): C, 65.16; H, 6.79; N, 6.33. Experimental: C, 65.27; H, 6.71; N, 6.23; RMN ^1H ($\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$) δ 1.32 (t, 3 H, CH_3), 2.12 (s, 6 H, 2 CH_3), 4.31 (q, 2 H, CH_2O), 7.10 (t, 1 H; H-4 de C_6H_4), 7.12 (d, 2 H; H-3 y H-5 de C_6H_4), 10.31 (s, 1 H, NH); IR (KBr) 3242 (NH), 3027 y 2976 (CH), 1727 y 1677 (CO) cm^{-1} .

2,6-dietilfenileno-mono-oxamato (HEt[2,6-Et₂pa]). Se disolvió 2,6-dietilanilina (4.95 mL, 30 mmol) en 100 mL de THF en un matraz de fondo redondo de 250 mL, a esta disolución naranja se le adicionó NEt_3 (4.18 mL, 30 mmol) y se mantuvo agitando durante 5 minutos. A continuación se vertió el cloruro de etil oxalilo (3.5 mL, 30 mmol) de golpe, bajo vigorosa agitación a 0 ° C. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 1 h, se dejó enfriar la mezcla, y a continuación se filtró para eliminar el Et_3NHCl formado, la disolución amarilla resultante fue llevada a sequedad obteniéndose un aceite naranja. Se

mantuvo en nevera durante 24 horas hasta la aparición de un sólido blanco que fue recogido con H₂O, separado por filtración, y finalmente secado a vacío (7.25 g, Rendimiento 97 %).

Análisis calculados para C₁₆H₂₃NO₃ (249): C, 67.47; H, 7.63; N, 5.62. Experimental: C, 67.27; H, 7.41; N, 5.72; RMN ¹H (C₂D₆SO) δ 1.10 (t, 6 H, 2 CH₃), 1.32 (t, 3 H, CH₃), 2.48 (q, 4 H, 2 CH₂O), 4.31 (q, 2 H, CH₂O), 7.12 (d, 2 H; H-3 y H-5 de C₆H₃), 7.20 (t, 1 H; H-4 de C₆H₄), 10.83 (s, 1 H, NH); IR (KBr) 3238 (NH), 3021, 2967 y 2934 (CH), 1733 y 1692 (CO) cm⁻¹.

2,6-di(isopropil)fenileno-mono-oxamato (HEt[2,6-(iPr)₂pa]). Se disolvió 2,6-diisopropilanilina (5.7 mL, 30 mmol) en 150 mL de THF en un matraz de fondo redondo de 250 mL, a la disolución naranja obtenida, se le adicionó NEt₃ (4.18 mL, 30 mmol) y se mantuvo agitando durante 5 minutos. A continuación se vertió el cloruro de etil oxalilo (3.5 mL, 30 mmol) de golpe, bajo vigorosa agitación a 0 ° C. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 1 h, se dejó enfriar la mezcla y se filtró para eliminar el Et₃NHCl formado. La disolución amarilla resultante fue concentrada, hasta 10 mL, se adicionó abundantemente H₂O hasta obtener un sólido blanco que fue separado por filtración. Finalmente fue secado a vacío (7.52 g, Rendimiento 90 %).

Análisis calculados para C₁₆H₂₃NO₃ (277): C, 69.31; H, 8.30; N, 5.05. Experimental: C, 69.27; H, 8.41; N, 5.12; RMN ¹H (C₂D₆SO) δ 1.10 (d, 12 H; CH₃ de CH(CH₃)₂), 1.28 (t, 3 H; CH₃), 3.98 (ht, 2 H; CH de CH(CH₃)₂), 4.32 (q, 2 H; CH₂O), 7.16 (d, 2 H; H-3 y H-5 de C₆H₃N(iPr)₂), 7.28 (t, 1 H; H-4 de C₆H₃N(iPr)₂), 10.32 (s, 1 H; NH); IR (KBr) 3275 (NH), 3062, 2963 y 2943 (CH), 1739 y 1687 (CO) cm⁻¹.

[(M)-(+)-1,1'-binaftilo-2,2'-bisoxamato] (H₂Et₂[(M)-binaba]); [(P)-(+)-1,1'-binaftilo-2,2'-bisoxamato] (H₂Et₂[(P)-binaba]) y [1,1'-binaftilo-2,2'-bisoxamato] (H₂Et₂[binaba]). Se disolvió [(M)-(+)-1,1'-binaftilo-2,2'-diamina]; [(P)-(+)-1,1'-binaftilo-2,2'-diamina] y [1,1'-binaftilo-2,2'-diamina] (1.42 g, 5 mmol) en 150 mL de THF en un matraz de fondo redondo de 250 mL. A continuación, sobre la disolución incolora anterior se vertió el cloruro de etil oxalilo (2.2 mL, 10 mmol) de golpe, bajo vigorosa agitación a 0 ° C. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 1 h, tras dejar enfriar a temperatura ambiente, la disolución incolora resultante se llevó a sequedad, obteniéndose un aceite que al enfriar a temperatura ambiente se convierte en un sólido blanco. Este sólido blanco fue recogido con dietil éter, separado por filtración, y finalmente secado a vacío (2.35 g, Rendimiento 97 %; 2.15 g, Rendimiento 89 % y 2.23 g, Rendimiento 92 %).

Análisis calculados para (M)-C₂₈H₁₂N₂O₆ (484): C, 71.19; H, 2.56; N, 5.93. Experimental: C, 71.23; H, 2.54; N, 5.93; RMN ¹H (C₂D₆SO) δ 6.99 (d, H-8), 7.35 (t, H-7), 7.54 (t, H-6), 8.07 (d, H-5), 8.09 (d, H-4), 8.13 (d, H-3); IR (KBr) 3250 (NH), 2985 y 2968 (CH), 1721 y 1677 (CO) cm⁻¹.

Análisis calculados para (P)-C₂₈H₁₂N₂O₆ (484): C, 71.19; H, 2.56; N, 5.93. Experimental: C, 71.20; H, 2.55; N, 5.94; RMN ¹H (C₂D₆SO) δ 6.95 (d, H-8), 7.32 (t, H-7), 7.51 (t, H-6), 8.01 (d, H-5), 8.05 (d, H-4), 8.18 (d, H-3); IR (KBr) 3252 (NH), 2984 y 2969 (CH), 1723 y 1681 (CO) cm⁻¹.

Análisis calculados para C₂₈H₁₂N₂O₆ (484): C, 71.19; H, 2.56; N, 5.93. Experimental: C, 71.21; H, 2.56; N, 5.92; RMN ¹H (C₂D₆SO) δ 7.01 (d, H-8), 7.38 (t, H-7), 7.59 (t, H-6), 8.03 (d, H-5), 8.04 (d, H-4), 8.15 (d, H-3); IR (KBr) 3250 (NH), 2983 y 2967 (CH), 1721 y 1683 (CO) cm⁻¹.

Síntesis de complejos de cobre(II).

Na₂[Cu(2,4-Me₂pa)₂] · 2H₂O. Se suspendió HEt[2,4-Me₂pa] (2.36 g, 10 mmol) en 50 mL de H₂O, a esta suspensión se añadió otra disolución de NaOH (0.9 g, 22 mmol) en 10 mL de H₂O y se agitó durante 5 minutos hasta que todo el ligando fue disuelto. Seguidamente se comenzó a añadir muy lentamente otra disolución de Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (1.21 g, 5 mmol) en 10 mL de H₂O, obteniéndose una disolución de color verde esmeralda, se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión y se evaporó hasta un volumen de 5 mL. Finalmente se recogió el sólido verde aparecido, por filtración, se lavó con MeOH, acetona y éter, y se secó a vacío (1.98 g, Rendimiento 75 %).

Análisis calculados para C₂₀H₂₂CuN₂Na₂O₈ (527.5): C, 45.49; H, 4.17; N, 5.31. Experimental: C, 45.31; H, 4.16; N, 5.24; IR (KBr) 3433 (OH), 3007 y 2919 (CH), 1640 y 1633 (CO) cm⁻¹.

(NBu₄)₂[Cu(2,4-Me₂pa)₂] · 2H₂O. Se suspendió HEt[2,4-Me₂pa] (1.18 g, 5 mmol) en 40 mL de H₂O, sobre esta suspensión se añadió NBu₄OH 1 M (10 mL, 10 mmol) y se agitó durante 5 minutos hasta disolver completamente el ligando. Seguidamente se comenzó a añadir muy lentamente otra disolución de CuCl₂ · 2H₂O (0.43 g, 2.5 mmol) en 10 mL de H₂O obteniéndose una disolución de color verde, se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión y se evaporó el MeOH adicionado con la base.

Seguidamente se extrajo con CH_2Cl_2 , la fase orgánica fue separada de la mezcla, lavada dos veces con H_2O y secada con MgSO_4 para dar una disolución azul intenso. El disolvente se eliminó con el rotavapor y el sólido azul resultante se recuperó con acetona. Finalmente se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (2.27 g, Rendimiento 94 %).

Análisis calculados para $\text{C}_{52}\text{CuH}_{94}\text{N}_4\text{O}_8$ (965): C, 64.59; H, 9.79; N, 5.79. Experimental: C, 64.70; H, 10.02; N, 5.73; IR (KBr) 3420 (OH), 2962 y 2873 (CH), 1637 y 1619 (CO) cm^{-1} .

$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{2,5-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se suspendió $\text{HfEt}[\text{2,5-Me}_2\text{pa}]$ (2.36 g, 10 mmol) en 50 mL de H_2O , sobre esta suspensión se adicionó una disolución de NaOH (0.9 g, 22 mmol) en 10 mL de H_2O y se agitó durante 5 minutos hasta que todo el ligando fue disuelto. Seguidamente se comenzó a añadir muy lentamente otra disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.21 g, 5 mmol) en 10 mL de H_2O , obteniéndose una disolución de color verde intenso, se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión y se evaporó hasta un volumen de 5 mL. Finalmente se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (2.00 g, Rendimiento 76 %).

Análisis calculados para $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{CuN}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ (527.5): C, 45.49; H, 4.17; N, 5.31. Experimental: C, 45.34; H, 4.20; N, 5.19; IR (KBr) 3426 (OH), 2914 (CH), 1633 y 1597 (CO) cm^{-1} .

$(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,5-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se suspendió $\text{HfEt}[\text{2,5-Me}_2\text{pa}]$ (1.18 g, 5 mmol) en 40 mL de H_2O , sobre esta suspensión se añadió NBu_4OH 1 M (10 mL, 10 mmol) y se agitó durante 5 minutos hasta disolver completamente el ligando. Seguidamente se comenzó a añadir muy lentamente otra disolución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.43 g, 2.5 mmol) en 10 mL de H_2O obteniéndose una disolución de color verde, se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión y se evaporó el MeOH adicionado con la base. Seguidamente se extrajo con CH_2Cl_2 , la fase orgánica fue separada de la mezcla, lavada dos veces con H_2O y secada con MgSO_4 para dar una disolución azul intenso. El disolvente se eliminó con el rotavapor y el sólido azul resultante se recuperó con acetona. Finalmente se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (2.29 g, Rendimiento 95 %).

Análisis calculados para $\text{C}_{52}\text{CuH}_{94}\text{N}_4\text{O}_8$ (965): C, 64.59; H, 9.79; N, 5.79. Experimental: C, 64.72; H, 9.93; N, 5.99; IR (KBr) 3425 (OH), 2964 y 2875 (CH), 1642 y 1602 (CO) cm^{-1} .

$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se suspendió $\text{HfEt}[\text{2,6-Me}_2\text{pa}]$ (2.21 g, 10 mmol) en 40 mL de H_2O , sobre esta suspensión se adicionó otra disolución de NaOH (0.9 g, 22 mmol) en 10 mL de H_2O , y se agitó durante 5 minutos hasta que todo el ligando fue disuelto. Seguidamente se comenzó a añadir muy lentamente otra disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.21 g, 5 mmol) en 10 mL de H_2O , obteniéndose una disolución de color verde esmeralda, se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión y se evaporó hasta un volumen de 5 mL. Finalmente se recogió el sólido por filtración, se lavó con MeOH , acetona y éter, y se secó a vacío (2.10 g, Rendimiento 80 %).

Análisis calculados para $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{CuN}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ (527.5): C, 45.49; H, 4.17; N, 5.31. Experimental: C, 45.13; H, 4.26; N, 5.33; IR (KBr) 3447 (OH), 3032 y 2960 (CH), 1655 y 1624 (CO) cm^{-1} .

$(\text{NBu}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se suspendió $\text{HfEt}[\text{2,6-Me}_2\text{pa}]$ (1.18 g, 5 mmol) en 40 mL de H_2O , sobre esta suspensión se añadió NBu_4OH 1 M (10 mL, 10 mmol) y se agitó durante 5 minutos hasta disolver completamente el ligando. Seguidamente se comenzó a añadir muy lentamente otra disolución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.43 g, 2.5 mmol) en 10 mL de H_2O obteniéndose una disolución de color verde, se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión y se evaporó el MeOH adicionado con la base. Seguidamente se extrajo con CH_2Cl_2 , la fase orgánica fue separada de la mezcla, lavada dos veces con H_2O y secada con MgSO_4 para dar una disolución azul intenso. El disolvente se eliminó con el rotavapor y el sólido azul resultante se recuperó con acetona. Finalmente se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (1.71 g, Rendimiento 71 %).

Análisis calculados para $\text{C}_{52}\text{CuH}_{94}\text{N}_4\text{O}_8$ (965): C, 64.63; H, 9.73; N, 5.80. Experimental: C, 64.52; H, 9.67; N, 5.73; IR (KBr) 3421 (OH), 2962 y 2873 (CH), 1649 y 1620 (CO) cm^{-1} .

$(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Se disolvió $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.59 g, 2.5 mmol) en 15 mL de H_2O , a esta disolución le fue añadida otra que contenía AgNO_3 (0.85 g, 5 mmol) en 15 mL de H_2O , observándose la precipitación de un sólido verde. Tras agitar durante 15 minutos para asegurar la precipitación completa de la sal de plata, se separó el sólido por filtración y se lavó con MeOH , acetona y éter.

El sólido verde se resuspendió en 15 mL de H₂O y le fue añadida otra disolución de PPh₄Cl (1.87 g, 5 mmol) en 15 mL de H₂O, tras agitar vigorosamente durante 15 minutos más, se adicionaron 15 mL de CH₃CN para disolver el (PPh₄)₂[Cu(2,6-Me₂pa)₂], se filtró con papel para eliminar el AgCl formado, y se obtuvo una disolución verde. Finalmente, se concentró hasta evaporación completa del CH₃CN, obteniéndose un sólido violeta, que fue aislado por filtración, lavado con éter y secado a vacío (2.03 g, Rendimiento 68 %).

Análisis calculados para C₇₀H₆₆CuN₂O₈P₂ (1192): C, 70.47; H, 5.53; N, 2.35. Experimental: C, 71.11; H, 5.23; N, 2.31; IR (KBr) 3428 (OH), 3062, 3011, y 2929 (CH), 1617 (CO), 759, 724, 692 y 529 (PC) cm⁻¹. Se obtuvieron cristales prismáticos violetas, por evaporación lenta de una disolución del complejo en CH₃CN/MeOH.

Na₂[Cu(2,6-Et₂pa)₂] · 4H₂O. Se suspendió HEt[2,6-Et₂pa] (1.25 g, 5 mmol) en 40 mL de H₂O, seguidamente se vertió otra disolución de NaOH (0.48 g, 12 mmol) en 10 mL de H₂O y se agitó durante 5 minutos hasta que se disolvió todo el ligando. A continuación se comenzó a añadir gota a gota otra disolución de Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (0.605 g, 2.5 mmol) en 10 mL de H₂O, obteniéndose una disolución de color verde intensa y un sólido verde, se añadió H₂O hasta un volumen de 100 mL, y se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión.

Finalmente se evaporó el disolvente mediante rotavapor hasta un volumen de 10 mL, observándose la aparición de un abundante sólido verde que fue aislado por filtración, lavado con acetona y éter, y secado a vacío (1.32 g, Rendimiento 85 %).

Análisis calculados para C₂₄H₃₄CuN₂Na₂O₁₀ (620): C, 46.45; H, 5.48; N, 4.52. Experimental: C, 46.43; H, 5.41; N, 4.39; IR (KBr) 3391 (OH), 3028, 2965 y 2932 (CH), 1613 y 1583 (CO) cm⁻¹.

(NBu₄)₂[Cu(2,6-Et₂pa)₂] · 6H₂O. Se suspendió HEt[2,6-Et₂pa] (1.25 g, 5 mmol) en 40 mL de H₂O, sobre esta suspensión se añadió NBu₄OH 1 M (10 mL, 10 mmol) y se agitó durante 5 minutos hasta disolver completamente el ligando. Seguidamente se comenzó a añadir muy lentamente otra disolución de CuCl₂ · 2H₂O (0.43 g, 2.5 mmol) en 10 mL de H₂O obteniéndose una disolución de color verde, se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión y se evaporó el MeOH adicionado con la base. Seguidamente se extrajo con CH₂Cl₂, la fase orgánica fue separada de la mezcla, lavada dos veces con H₂O y secada con MgSO₄ para dar una disolución azul intenso. El disolvente se eliminó con el rotavapor y el sólido azul resultante se recuperó con acetona. Finalmente se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (2.65 g, Rendimiento 97 %).

Análisis calculados para C₅₂CuH₉₄N₄O₈ (1094): C, 61.42; H, 10.12; N, 5.12. Experimental: C, 61.64; H, 10.19; N, 5.28; IR (KBr) 3421 (OH), 2962 y 2873 (CH), 1649 y 1620 (CO) cm⁻¹.

(PPh₄)₂[Cu(2,6-Et₂pa)₂] · 2H₂O. Se disolvió Na₂[Cu(2,6-Et₂pa)₂] · 4H₂O (1.50 g, 2.42 mmol) en 15 mL de H₂O, a esta disolución le fue añadida otra que contenía AgNO₃ (0.82 g, 4.84 mmol) en 15 mL de H₂O, observándose la precipitación de un sólido verde. Tras agitar durante 15 minutos para asegurar la precipitación completa de la sal de plata, se separó el sólido por filtración y se lavó con MeOH, acetona y éter.

El sólido verde se resuspendió en 15 mL de H₂O y le fue añadida otra disolución de PPh₄Cl (1.81 g, 4.84 mmol) en 15 mL de H₂O, tras agitar vigorosamente durante 15 minutos más, se adicionaron 15 mL de CH₃CN para disolver el (PPh₄)₂[Cu(2,6-Et₂pa)₂], se filtró con papel para eliminar el AgCl formado y se obtuvo una disolución verde. Finalmente se concentró hasta evaporación completa del CH₃CN, obteniéndose un sólido violeta que fue aislado por filtración, lavado con éter y secado a vacío (2.61 g, Rendimiento 86%).

Análisis calculados para C₇₂H₇₀CuN₂O₈P₂ (1216): C, 71.08; H, 5.76; N, 2.30. Experimental: C, 71.20; H, 5.88; N, 2.32; IR (KBr) 3432 (OH), 3062, 3011, 2961 y 2929 (CH), 1633 y 1610 (CO), 759, 724, 692 y 529 (PC) cm⁻¹. Se obtuvieron cristales prismáticos violetas, por evaporación lenta de una disolución del complejo en CH₃CN.

Na₂[Cu(2,6-*i*Pr₂pa)₂] · 4H₂O. Se suspendió HEt[2,6-*i*Pr₂pa] (1.39 g, 5 mmol) en 40 mL de H₂O, sobre esta suspensión fue adicionada otra disolución de NaOH (0.48 g, 12 mmol) en 10 mL de H₂O y se agitó durante 5 minutos hasta que todo el ligando fue disuelto. A continuación se comenzó a añadir gota a gota otra disolución de Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (0.605 g, 2.5 mmol) en 10 mL de H₂O, obteniéndose una disolución de color verde-azulada y un sólido azul, se añadió H₂O hasta un volumen de 200 mL, y se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión.

Finalmente se evaporó el disolvente mediante rotavapor hasta un volumen de 10 mL, observándose la aparición de un abundante sólido azul que fue aislado por filtración, lavado con acetona y éter, y secado a vacío (1.43 g, Rendimiento 85 %).

Análisis calculados para $C_{28}H_{25}CuN_2Na_2O_{10}$ (675): C, 49.75; H, 3.71; N, 4.15. Experimental: C, 49.13; H, 3.56; N, 4.19; IR (KBr) 3420 (OH), 3042 y 2963 (CH), 1647 y 1619 (CO) cm^{-1} .

$(NBu_4)_2[Cu(2,6-iPr_2pa)_2] \cdot 6H_2O$. Se suspendió $H_2Et[2,6-iPr_2pa]$ (1.39 g, 5 mmol) en 40 mL de H_2O , sobre esta suspensión se añadió NBu_4OH 1 M (10 mL, 10 mmol) y se agitó durante 5 minutos hasta disolver completamente el ligando. Seguidamente se comenzó a añadir muy lentamente otra disolución de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.43 g, 2.5 mmol) en 10 mL de H_2O obteniéndose una disolución de color verde, se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión y se evaporó el MeOH adicionado con la base. Seguidamente se extrajo con CH_2Cl_2 , la fase orgánica fue separada de la mezcla, lavada dos veces con H_2O y secada con $MgSO_4$ para dar una disolución azul intenso. El disolvente se eliminó con el rotavapor y el sólido azul resultante se recuperó con acetona. Finalmente se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (2.36 g, Rendimiento 82 %).

Análisis calculados para $C_{52}CuH_{94}N_4O_8$ (1150): C, 62.60; H, 10.33; N, 4.87. Experimental: C, 62.80; H, 10.33; N, 4.98; IR (KBr) 3421 (OH), 2962 y 2873 (CH), 1646 y 1615 (CO) cm^{-1} .

$(PPh_4)_2[Cu(2,6-iPr_2pa)_2] \cdot 2H_2O$. Se disolvió $Na_2[Cu(2,6-iPr_2pa)_2] \cdot 4H_2O$ (1.50 g, 2.22 mmol) en 15 mL de H_2O , a esta disolución le fue añadida otra que contenía $AgNO_3$ (0.76 g, 4.44 mmol) en 15 mL de H_2O observándose la precipitación de un sólido verde. Tras agitar durante 15 minutos para asegurar la precipitación completa de la sal de plata, se separó el sólido por filtración y se lavó con MeOH, acetona y éter.

El sólido verde se resuspendió en 15 mL de H_2O y le fue añadida otra disolución de PPh_4Cl (1.66 g, 4.44 mmol) en 15 mL de H_2O , tras agitar vigorosamente durante 15 minutos más, se adicionaron 15 mL de CH_3CN para disolver el $(PPh_4)_2[Cu(2,6-iPr_2pa)_2]$, se filtró con papel para eliminar el $AgCl$ formado, y se obtuvo una disolución verde. Finalmente, se concentró hasta evaporación completa del CH_3CN , obteniéndose un sólido violeta, que fue aislado por filtración, lavado con éter y secado a vacío (2.43 g, Rendimiento 86 %).

Análisis calculados para $C_{76}H_{78}CuNO_8P_2$ (1272): C, 71.67; H, 6.13; N, 2.20. Experimental: C, 72.00; H, 6.02; N, 2.42; IR (KBr) 3430 (OH), 3057 y 2957 (CH), 1641 y 1613 (CO), 748, 724, 690 y 528 (PC) cm^{-1} . Se obtuvieron cristales prismáticos violetas, por evaporación lenta de una disolución del complejo, en una mezcla (50 %) de CH_3CN y CH_2Cl_2 .

$(NBu_4)_2[Cu[(M)-binaba]] \cdot 2H_2O$, $(NBu_4)_2[Cu[(P)-binaba]] \cdot 2H_2O$ y $(NBu_4)_2[Cu[binaba]] \cdot 2H_2O$. Se suspendió el correspondiente prolígando H_2EtL (0.48 g, 1 mmol) en 40 mL de H_2O , sobre esta suspensión se añadió NBu_4OH 1 M (4 mL, 4 mmol) y se agitó durante 5 minutos hasta disolver completamente el ligando. Seguidamente se comenzó a añadir muy lentamente otra disolución de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.17 g, 1 mmol) en 10 mL de H_2O obteniéndose una disolución de color verde, se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión y se evaporó el MeOH adicionado con la base. Seguidamente se extrajo con CH_2Cl_2 , la fase orgánica fue separada de la mezcla, lavada dos veces con H_2O y secada con $MgSO_4$ para dar una disolución azul intenso. El disolvente se eliminó en el rotavapor y el aceite obtenido se recristalizó en una disolución EtOH/ACN 1:1, obteniéndose un polvo verde policristalino (0.81 g, Rendimiento 80 %; 0.76 g, Rendimiento 74 % y 0.72 g, Rendimiento 71 %).

Análisis calculados para $(M)-C_{56}CuH_{88}N_4O_8$ (1007.5): C, 66.73; H, 8.74; N, 5.56. Experimental: C, 66.28; H, 8.01; N, 5.59; IR (KBr) 3420 (OH), 2962 y 2873 (CH), 1708 y 1688 (CO) cm^{-1} .

Análisis calculados para $(P)-C_{56}CuH_{88}N_4O_8$ (1007.5): C, 66.73; H, 8.74; N, 5.56. Experimental: C, 66.71; H, 8.41; N, 5.72; IR (KBr) 3423 (OH), 2962 y 2875 (CH), 1711 y 1691 (CO) cm^{-1} .

Análisis calculados para $C_{56}CuH_{88}N_4O_8$ (1007.5): C, 66.73; H, 8.74; N, 5.56. Experimental: C, 66.12; H, 8.75; N, 5.43; IR (KBr) 3418 (OH), 2961 y 2874 (CH), 1710 y 1687 (CO) cm^{-1} .

Síntesis de cadenas heterobimetálicas.

$MnCu(2,6-Me_2pa)_2(DMF)_2$ (3a). Se disolvió $Na_2[Cu(2,6-Me_2pa)_2] \cdot 2H_2O$ (0.132 g, 0.25 mmol) en 15 mL de DMF a 70 °C. Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.063 g, 0.25 mmol) en 5 mL de DMF. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, precipitando al

día siguiente un sólido verde cristalino, que fue filtrado en papel y secado al aire (0.152 g, Rendimiento 94 %).

Análisis calculados para $C_{26}MnCuH_{32}N_4O_8$ (647): C, 48.26; H, 4.98; N, 8.66 Experimental: C, 47.76; H, 4.98; N, 8.95; IR (KBr) 3431 (OH), 2960 y 2921 (CH), 1628 y 1603 (CO) cm^{-1} .

CoCu(2,6-Me₂pa)₂(DMF)₂ (3b). Se disolvió $Na_2[Cu(2,6-Me_2pa)_2] \cdot 2H_2O$ (0.132 g, 0.25 mmol) en 15 mL de DMF a 70 °C. Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.073 g, 0.25 mmol) en 5 mL de DMF. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, precipitando al día siguiente un sólido verde cristalino, que fue filtrado en papel y secado al aire (0.149g, Rendimiento 92 %).

Análisis calculados para $C_{26}CoCuH_{32}N_4O_8$ (651): C, 47.97; H, 4.95; N, 8.60 Experimental: C, 47.08; H, 4.89; N, 8.59; IR (KBr) 3433 (OH), 2939 y 2921 (CH), 1625 y 1601 (CO) cm^{-1} .

MnCu(2,6-Et₂pa)₂(DMF)₂ (4a). Se obtuvieron cristales prismáticos octaédricos verdes, válidos para difracción de rayos-X, por difusión lenta en tubo en H, de dos disoluciones de dimetilformamida conteniendo cantidades estequiométricas de: $Na_2[Cu(2,6-Et_2pa)_2] \cdot 4H_2O$ (0.155 g, 0.25 mmol) por un lado y $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.063 g, 0.25 mmol) por otro. Debido a su facilidad a perder la cristalinidad al sacarlos del disolvente, se enviaron los monocristales en disolución de dimetilformamida para poder resolver la estructura por R-X sobre monocristal. Para realizar el resto de caracterizaciones, se filtró en papel y se dejó secar al aire (0.035 g, Rendimiento 20%).

Análisis calculados para $C_{30}MnCuH_{40}N_4O_8$ (703): C, 51.24; H, 5.93; N, 7.97 Experimental: C, 51.25; H, 5.71; N, 7.95; IR (KBr) 3431 (OH), 2960 y 2921 (CH), 1648 y 1602 (CO) cm^{-1} .

CoCu(2,6-Et₂pa)₂(DMF)₂ (4b). Se disolvió $Na_2[Cu(2,6-Et_2pa)_2] \cdot 4H_2O$ (0.155 g, 0.25 mmol) en 15 mL de DMF a 70 °C. Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.073 g, 0.25 mmol) en 5 mL de DMF. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, precipitando al día siguiente un sólido verde cristalino, que fue filtrado en papel y secado al aire (0.165 g, Rendimiento 94 %).

Análisis calculados para $C_{30}CoCuH_{40}N_4O_8$ (706): C, 50.95; H, 5.70; N, 7.93 Experimental: C, 50.39; H, 5.54; N, 7.18; IR (KBr) 3448 (OH), 2965 y 2934 (CH), 1646 y 1601 (CO) cm^{-1} .

MnCu(2,6-*i*Pr₂pa)₂(DMF)₂ · DMF · H₂O (5a). Se obtuvieron cristales prismáticos octaédricos verdes, válidos para difracción de rayos-X, por difusión lenta en tubo en H, de dos disoluciones de dimetilformamida conteniendo cantidades estequiométricas de: $Na_2[Cu(2,6-*i*Pr_2pa)_2] \cdot 4H_2O$ (0.169 g, 0.25 mmol) por un lado y $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.063 g, 0.25 mmol) por otro. Debido a su facilidad a perder la cristalinidad al sacarlos del disolvente, se enviaron los monocristales en disolución de dimetilformamida para poder resolver la estructura por R-X sobre monocristal. Para realizar el resto de caracterizaciones, se filtró en papel y se dejó secar al aire (0.053 g, Rendimiento 25%).

Análisis calculados para $C_{37}MnCuH_{55}N_5O_9$ (850): C, 52.26; H, 6.75; N, 8.24 Experimental: C, 52.13; H, 6.70; N, 8.16; IR (KBr) 3423 (OH), 2962 y 2929 (CH), 1630 y 1603 (CO) cm^{-1} .

CoCu(2,6-*i*Pr₂pa)₂(DMF)₂ · 2.5H₂O (5b). Se disolvió $Na_2[Cu(2,6-*i*Pr_2pa)_2] \cdot 4H_2O$ (0.169 g, 0.25 mmol) en 15 mL de DMF a 70 °C. Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.073 g, 0.25 mmol) en 5 mL de DMF. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, precipitando al instante un sólido verde cristalino, que fue filtrado en papel y secado al aire (0.197 g, Rendimiento 98 %).

Análisis calculados para $C_{34}CoCuH_{53}N_4O_{10.5}$ (807): C, 50.52; H, 6.61; N, 6.93 Experimental: C, 49.05; H, 6.24; N, 5.93; IR (KBr) 3423 (OH), 2962 y 2934 (CH), 1601 (CO) cm^{-1} .

{Cu[(M)-binaba]Co(DMF)₂} · DMF (6b), {Cu[(P)-binaba]Co(DMF)₂} · DMF (7b) y {Cu[binaba]Co(DMF)₂} · 2DMF (8b). Se obtuvieron cristales prismáticos cúbicos verdes de **6b-7b**, válidos para difracción de rayos-X y un precipitado policristalino de **8b**, por difusión lenta en tubo en H, de dos disoluciones de dimetilformamida conteniendo cantidades estequiométricas del correspondiente complejo precursor mononuclear de cobre(II) $(NBu_4)_2\{Cu[(M)-binaba]\} \cdot 2H_2O$, $(NBu_4)_2\{Cu[(P)-binaba]\} \cdot 2H_2O$ y $(NBu_4)_2\{Cu[binaba]\} \cdot 2H_2O$ (0.20 g, 0.20 mmol) por un lado y $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.06 g, 0.20 mmol) por otro (0.047 g, Rendimiento 31 %; 0.072 g, Rendimiento 47 % y 0.049 g, Rendimiento 29 %).

Análisis calculados para (M)-C₃₃CoCuH₃₃N₅O₉ (766.1): C, 51.69; H, 4.31; N, 9.14 Experimental: C, 52.12; H, 4.02; N, 9.89; IR (KBr) 3420 (OH), 2960 y 2932 (CH), 1624 y 1584 (CO) cm⁻¹.

Análisis calculados para (P)-C₃₃CoCuH₃₃N₅O₉ (766.1): C, 51.69; H, 4.31; N, 9.14 Experimental: C, 51.99; H, 4.12; N, 9.11; IR (KBr) 3425 (OH), 2963 y 2930 (CH), 1628 y 1609 (CO) cm⁻¹.

Análisis calculados para C₃₆CoCuH₄₀N₆O₁₀ (839.1): C, 51.48; H, 4.76; N, 10.01 Experimental: C, 51.02; H, 4.72; N, 10.21; IR (KBr) 3432 (OH), 2968 y 2940 (CH), 1631 y 1611 (CO) cm⁻¹.

MnCu(2,4-Me₂pa)₂(DMSO)₂ · 2DMSO · H₂O (1c). Se disolvió Na₂[Cu(2,4-Me₂pa)₂] · 2H₂O (0.132 g, 0.25 mmol) en 10 mL de DMSO 70 °C. Sobre esta disolución azulada, se adicionó gota a gota otra de Mn(NO₃)₂ · 4H₂O (0.063 g, 0.25 mmol) en 2 mL de DMSO. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, obteniéndose al cabo de cuatro días cristales prismáticos verdes, aptos para difracción de rayos-X sobre monocristal. Debido a su facilidad a perder la cristalinidad al sacarlos del disolvente, se enviaron los monocristales en disolución de dimetilsulfóxido para poder resolverse su estructura. Para realizar el resto de caracterizaciones, fue filtrado en papel y secado al aire (0.12 g, Rendimiento 88 %).

Análisis calculados para C₂₈MnCuH₄₀N₂O₁₁S₄ (830): C, 40.45; H, 5.33; N, 3.37; S, 15.43. Experimental: C, 39.25; H, 5.42; N, 3.13; S, 16.98; IR (KBr) 3423 (OH), 2999 y 2916 (CH), 1613 (CO) cm⁻¹.

CoCu(2,4-Me₂pa)₂(DMSO)₂ · 0.5DMSO · 2.5H₂O (1d). Se disolvió Na₂[Cu(2,4-Me₂pa)₂] · 2H₂O (0.132 g, 0.25 mmol) en 10 mL de DMSO a 70 °C. Sobre esta disolución verde azulada se adicionó lentamente, y a la misma temperatura, otra de Co(NO₃)₂ · 6H₂O (0.073 g, 0.25 mmol) en 2 mL de DMSO. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, precipitando al cabo de varios días un sólido verde microcristalino, que fue filtrado en papel y secado al aire (0.161 g, Rendimiento 86 %).

Análisis calculados para C₂₅CoCuH₃₈N₂O₁₁S_{2.5} (745): C, 40.29; H, 5.14; N, 3.76; S, 10.76. Experimental: C, 42.38; H, 4.75; N, 3.94; S, 10.82; IR (KBr) 3424 (OH), 3001 y 2926 (CH), 1602 (CO) cm⁻¹.

MnCu(2,5-Me₂pa)₂(DMSO)₂ · 3DMSO (2c). Se disolvió Na₂[Cu(2,5-Me₂pa)₂] · 2H₂O (0.132 g, 0.25 mmol) en 10 mL de DMSO a 70 °C. Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de Mn(NO₃)₂ · 4H₂O (0.063 g, 0.25 mmol) en 2 mL de DMSO. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, obteniéndose al cabo de cuatro días cristales prismáticos verdes, aptos para difracción de rayos-X sobre monocristal. Debido a su facilidad a perder la cristalinidad al sacarlos del disolvente, se enviaron los monocristales en disolución de dimetilsulfóxido para poder resolverse su estructura. Para realizar el resto de caracterizaciones, fue filtrado en papel y secado al aire (0.185 g, Rendimiento 83 %).

Análisis calculados para C₃₀MnCuH₄₈N₂O₁₁S₅ (892): C, 40.42; H, 5.43; N, 3.14; S, 17.98 Experimental: C, 39.73; H, 5.23; N, 3.28; S, 16.18; IR (KBr) 3422 (OH), 3004 y 2918 (CH), 1592 (CO) cm⁻¹.

CoCu(2,5-Me₂pa)₂(DMSO)₂ · 0.5DMSO · 2H₂O (2d). Se disolvió Na₂[Cu(2,5-Me₂pa)₂] · 2H₂O (0.132 g, 0.25 mmol) en 10 mL de DMSO 70 °C. Sobre esta disolución azulada, se adicionó gota a gota otra de Co(NO₃)₂ · 6H₂O (0.073 g, 0.25 mmol) en 2 mL de DMSO. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, precipitando al cabo de varios días un sólido verde microcristalino, que fue filtrado en papel y secado al aire (0.128 g, Rendimiento 70 %).

Análisis calculados para C₂₅CoCuH₃₇N₂O_{10.5}S_{2.5} (736): C, 40.78; H, 5.06; N, 3.81; S, 10.81. Experimental: C, 41.59; H, 4.93; N, 3.84; S, 11.35; IR (KBr) 3448 (OH), 2962 y 2921 (CH), 1618 (CO) cm⁻¹.

MnCu(2,6-Me₂pa)₂(DMSO)₂ · H₂O (3c). Se disolvió Na₂[Cu(2,6-Me₂pa)₂] · 2H₂O (0.132 g, 0.25 mmol) en 10 mL de DMSO 70 °C. Sobre esta disolución azulada, se adicionó gota a gota otra de Mn(NO₃)₂ · 4H₂O (0.063 g, 0.25 mmol) en 5 mL de DMSO. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, obteniéndose al cabo de varios días un sólido marrón-verdoso que fue filtrado en papel y secado al aire (0.126 g, Rendimiento 75 %).

Análisis calculados para C₂₄MnCuH₃₂N₂O₉S₂ (675): C, 42.70; H, 4.78; N, 4.15; S, 9.50. Experimental: C, 42.28; H, 4.58; N, 4.06; S, 10.69; IR (KBr) 3423 (OH), 2942 y 2917 (CH), 1626 y 1600 (CO) cm⁻¹.

CoCu(2,6-Me₂pa)₂(DMSO)₂ · 1DMSO · 2H₂O (3d). Se disolvió Na₂[Cu(2,6-Me₂pa)₂] · 2H₂O (0.132 g, 0.25 mmol) en 10 mL de DMSO a 70 °C. Sobre esta disolución verde azulada se adicionó lentamente, y a la misma temperatura, otra de Co(NO₃)₂ · 6H₂O (0.073 g, 0.25 mmol) en 5 mL de DMSO. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, precipitando al cabo de varios días un sólido verde, que fue filtrado en papel y secado al aire (0.155 g, Rendimiento 80 %).

Análisis calculados para $C_{26}CoCuH_{40}N_2O_{11}S_3$ (775): C, 40.28; H, 5.20; N, 3.61; S, 12.41. Experimental: C, 39.91; H, 4.97; N, 3.66; S, 12.78; IR (KBr) 3423 (OH), 3007 y 2918 (CH), 1626 y 1601 (CO) cm^{-1} .

MnCu(2,6-Et₂pa)₂(DMSO)₂ (4c). Se disolvió $Na_2[Cu(2,6-Et_2pa)_2] \cdot 4H_2O$ (0.155 g, 0.25 mmol) en 15 mL de DMSO a 60 ° C, a continuación se comenzó a adicionar gota a gota otra disolución de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.063 g, 0.25 mmol) en 5 mL de DMSO a 60 ° C, la disolución verde azulada obtenida se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después de 24 horas aparecieron cristales prismáticos verdes, no adecuados para difracción de rayos-X sobre monocristal. Para poder realizar el resto de caracterizaciones, fue filtrado en papel y secado al aire (0.121 g, Rendimiento 68 %).

Análisis calculados para $C_{28}MnCuH_{38}N_2O_8S_2$ (713): C, 47.15; H, 5.37; N, 3.92; S, 8.99. Experimental: C, 46.61; H, 5.24; N, 4.08; S, 8.70; IR (KBr) 3448 (OH), 2965 y 2918 (CH), 1626 y 1601 (CO) cm^{-1} .

CoCu(2,6-Et₂pa)₂(DMSO)₂ · 1DMSO · 2H₂O (4d). Se disolvió $Na_2[Cu(2,6-Et_2pa)_2] \cdot 4H_2O$ (0.155 g, 0.25 mmol) en 15 mL de DMSO a 60 ° C, a continuación se comenzó a adicionar gota a gota otra disolución de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.073 g, 0.25 mmol) en 5 mL de DMSO a 60 ° C, la disolución verde azulada obtenida se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después de 24 horas se observó la precipitación de un sólido verde-grisáceo que fue filtrado en papel y dejado secar al aire (0.193 g, Rendimiento 93 %).

Análisis calculados para $C_{30}H_{48}CoCuN_2O_{10}S_3$ (831): C, 43.34; H, 5.82; N, 3.37; S, 11.57. Experimental: C, 43.17; H, 5.78; N, 3.29; S, 11.54; IR (KBr) 3440 (OH), 2960 y 2945 (CH), 1600 (CO) cm^{-1} .

MnCu(2,6-*i*Pr₂pa)₂(DMSO)₂ · 0.5DMSO · 3.5H₂O (5c). Se disolvió $Na_2[Cu(2,6-*i*Pr_2pa)_2] \cdot 4H_2O$ (0.169 g, 0.25 mmol) en 15 mL de DMSO a 60 ° C, a continuación se comenzó a adicionar gota a gota otra disolución de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.063 g, 0.25 mmol) en 10 mL de DMSO a 60 ° C, la disolución verde azulada obtenida se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después de varios días se observó la aparición de un sólido microcristalino verde que fue filtrado en papel y dejado secar al aire (0.157 g, Rendimiento 72 %).

Análisis calculados para $C_{33}MnCuH_{36}N_2O_{12.5}S_{2.5}$ (872): C, 45.48; H, 6.48; N, 3.22; S, 9.20. Experimental: C, 45.24; H, 6.45; N, 3.16; S, 9.13; IR (KBr) 3448 (OH), 2963 y 2920 (CH), 1637 y 1602 (CO) cm^{-1} .

CoCu(2,6-*i*Pr₂pa)₂(DMSO)₂ (5d). Se disolvió $Na_2[Cu(2,6-*i*Pr_2pa)_2] \cdot 4H_2O$ (0.169 g, 0.25 mmol) en 15 mL de DMSO a 60 ° C, a continuación se comenzó a adicionar gota a gota otra disolución de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.073 g, 0.25 mmol) en 5 mL de DMSO a 60 ° C, la disolución verde azulada obtenida se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después de 24 horas se observó la precipitación de un sólido verde que fue filtrado en papel y dejado secar al aire (0.149 g, Rendimiento 77 %).

Análisis calculados para $C_{32}H_{46}CoCuN_2O_8S_2$ (773): C, 47.70; H, 5.99; N, 3.62; S, 8.30. Experimental: C, 47.79; H, 6.02; N, 3.61; S, 8.33; IR (KBr) 3432 (OH), 2960 y 2937 (CH), 1608 y 1603 (CO) cm^{-1} .

[Cu[(*M*)-binaba]Mn(DMSO)₃] · 0.5DMSO · 3H₂O (6c), [Cu[(*P*)-binaba]Mn(DMSO)₃] · 0.5DMSO · 3H₂O (7c) y [Cu[binaba]Mn(H₂O)(DMSO)₂] · 0.5DMSO · 3H₂O (8c). Los complejos **6c-8c** se sintetizaron usando el mismo procedimiento sintético. Se disolvió el correspondiente complejo precursor mononuclear de cobre(II) $(NBu_4)_2[Cu[(*M*)-binaba]] \cdot 2H_2O$, $(NBu_4)_2[Cu[(*P*)-binaba]] \cdot 2H_2O$ y $(NBu_4)_2[Cu[binaba]] \cdot 2H_2O$ (0.252 g, 0.25 mmol) en 10 mL de DMSO 70 °C. Sobre esta disolución azulada, se adicionó gota a gota otra de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.063 g, 0.25 mmol) en 2 mL de DMSO. La disolución verde resultante, se filtró en papel y se dejó reposar al aire, obteniéndose al cabo de unos días cristales prismáticos verdes, aptos para difracción de rayos-X sobre monocristal (0.15 g, Rendimiento 67 %; 0.12 g, Rendimiento 54 % y 0.14 g, Rendimiento 70 %).

Análisis calculados para (*M*)- $C_{31}MnCuH_{39}N_2O_{12.5}S_{3.5}$ (870.3): C, 42.78; H, 4.52; N, 3.22; S, 12.89. Experimental: C, 43.01; H, 4.42; N, 3.20; S, 12.80; IR (KBr) 3420 (OH), 2998 y 2915 (CH), 1630 y 1613 (CO) cm^{-1} .

Análisis calculados para (*P*)- $C_{31}MnCuH_{39}N_2O_{12.5}S_{3.5}$ (870.3): C, 42.78; H, 4.52; N, 3.22; S, 12.89. Experimental: C, 42.33; H, 4.56; N, 3.11; S, 12.95; IR (KBr) 3415 (OH), 2990 y 2909 (CH), 1621 y 1601 (CO) cm^{-1} .

Análisis calculados para $C_{31}MnCuH_{39}N_2O_{12.5}S_{3.5}$ (813.2) C, 44.30; H, 4.21; N, 3.44; S, 11.83. Experimental: C, 44.95; H, 4.20; N, 3.41; S, 11.78; IR (KBr) 3418 (OH), 2996 y 2912 (CH), 1629 y 1600 (CO) cm^{-1} .

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ (a) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, 22, 392. (b) A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, *Prog. Inorg. Chem.*, **1991**, 39, 331. (c) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH New York, **1993**.
- ² (a) Y. Sato, H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 247, 57-63. (b) H. Miyasaka, R. Clérac, T. Ishii, H. Chang, S. Kitagawa, M. Yamashita, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1528-1534.
- ³ (a) Magnetism of Heterobimetallics: toward molecular-based magnets. O. Kahn, *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol. 43, 179-254. (b) O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 110, 5023.
- ⁴ (a) D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science*, **1994**, 265, 1054-1058. (b) A. Thiaville, J. Miltat, *Science*, **1999**, 284, 1939-1940. (c) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.*, **2000**, 66. (d) M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, **2001**, 410, 789-793. (e) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 268.
- ⁵ R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, **1993**, 365, 141-143.
- ⁶ (a) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature*, **1996**, 383, 145-147. (b) J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, 3830-3833. (c) C. Coulon, R. Clérac, L. Lecren, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 132408.
- ⁷ (a) W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science*, **1999**, 284, 133. (b) M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, **2001**, 410, 789.
- ⁸ (a) R. J. Glauber, *J. Math. Phys.*, **1963**, 4, 294. (b) M. Susuki, R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn*, **1968**, 24, 51.
- ⁹ C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac, *Struc. Bonding (Berlin)*, **2006**, 122, 163.
- ¹⁰ J.M. Loveluck, S.W. Lovesey, S. Aubry, *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, **1975**, 8, 3841.
- ¹¹ (a) B. Barbara, *J. Phys. (Paris)*, **1973**, 34, 1039. (b) B. Barbara, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1994**, 129, 79.
- ¹² K. Kawasaki, *In Phase Transitions and Critical Phenomena*; C. Domb Green M. S., Eds.; Academic Press London, **1972**; Vol. 2, p 443.
- ¹³ M. Suzuki, R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1968**, 24, 51.
- ¹⁴ (a) O. Sato, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 9692. (b) Y. Arimoto, S. Ohkoshi, Z.J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9240. (c) G. Li, T. Akitsu, O. Sato, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 125, 12396.
- ¹⁵ (a) K. Takahashi, T. Kawakami, Z. Gu, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *Chem. Commun.*, **2003**, 2374. (b) G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K.S. Murray, J.D. Cashion, *Science*, **2002**, 298, 1762. (c) V. Niel, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, A. Galet, A. E. Goeta, J.A. Real, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 3760.
- ¹⁶ (a) E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature*, **2000**, 408, 447. (b) E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, J. R. J. Mater. Chem., **2005**, 15, 66. (c) E. Coronado P. Day, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5419.
- ¹⁷ (a) K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 4709. (b) K. Inoue, H. Imai, P.S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, J.V. Yakhmi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 4242. (c) E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, J. M. Martínez-Agudo, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 113. (d) O. Mamula, A. von Zelewsky, T. Bark, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, G. Bernardinelli, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 3575.
- ¹⁸ (a) C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L. M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, M. Verdaguer, *Nature Mater.*, **2008**, 9, 729. (b) G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature*, **1997**, 390, 493.

- ¹⁹ (a) D. Gatteschi, A. Caneschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A.; Rettori, A. Vindigni, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 1760. (b) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, R. Sessoli, L. Sorace, V. Tangoulis, A. Vindigni, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 286. (c) D. Gatteschi, A. Caneschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A.; Rettori, A. Vindigni, M. G. Pini, M. A. Novak, *Europhys. Lett.*, **2002**, 58, 771. (d) L. Bogani, A. Caneschi, M. Fedi, D. Gatteschi, M. Massi, M. A. Novak, M. G. Pini, A. Rettori, R. Sessoli, A. Vindigni, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 92, 207204.
- ²⁰ (a) R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12837. (b) H. Miyasaka, R. Clérac, K. Mizushima, K. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8203. (c) M. Ferbinteanu; H. Miyasaka; W. Wernsdorfer; K. Nakata; K. Sugiura; M. Yamashita; C. Coulon; R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3090-3099. (d) H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 1592. (e) A. Saitoh, H. Miyasaka, M. Yamashita, R. Clérac, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 2002.
- ²¹ (a) L. Lecren, O. Roubeau, C. Coulon, Y-G. Li, X. F. Le Goff, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17353. (b) L. Lecren, O. Roubeau, C. Coulon, Y-G. Li, X. F. Le Goff, H. Miyasaka, F. Richard, W. Wernsdorfer, R. Clérac, *Dalton Trans.*, **2008**, 755. (c) O. Roubeau, R. Clérac, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4325.
- ²² (a) T. Liu, D. Fu, S. Gao, Y. Zhang, H. Sun, G. Su, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13976. (b) X. T. Liu, X. Y. Wang, W. X. Zhang, P. Cui, S. Gao, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 2852. (c) T. C. Stamatou, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 807. (d) H. L. Sun, Z. M. Wang, S. Gao, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 1757.
- ²³ (a) R. Lescouëzec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdager, Y. Dromée, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1483. (b) L. M. Toma, R. Lescouëzec, F. Lloret, M. Julve, J. Vaissermann, M. Verdager, *Chem. Commun.*, **2003**, 1850. (c) L. M. Toma, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, R. Carrasco, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.*, **2004**, 2836. (d) S. Wang, J. L. Zuo, S. Gao, Y. Song, H. C. Zhou, Y. Z. Zhang, X. Z. You, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8900. (e) M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. I. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3090. (f) L. M. Toma, R. Lescouëzec, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, J. Vaissermann, J. Cano, R. Carrasco, W. Wernsdorfer, F. Lloret, M. Julve, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4842. (g) H. R. Wen, C. F. Wang, Y. Song, S. Gao, J. L. Zuo, X. Z. You, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 8942. (h) L. M. Toma, R. Lescouëzec, S. Uriel, R. Llusar, C. Ruiz-Pérez, C. Vaissermann, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.*, **2007**, 3690. (i) S. W. Choi, H. Y. Kwak, J. H. Yoon, H. C. Kim, E. K. Koh, C. S. Hong, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 10214. (j) D. Visinescu, A. M. Madalan, M. Andruh, C. Duhayon, J. P. Sutter, L. Ungur, W. Van der Heuvel, L. F. Chibotaru, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 11808. (k) J. F. Guo, X. T. Wang, B. W. Wang, G. C. Xu, S. Gao, L. Szeto, W. T. Wong, W. Y. Wong, T. C. Lau, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 3524.
- ²⁴ (a) K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.*, **1997**, 45, 1023. (b) M. Verdager, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleimán, C. Desplanches, A. Scuiller, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190-192, 1023. (c) M. Ohba, H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 198, 313; (d) S. Tanase, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1501; (e) H. Miyasaka, A. Saitoh, S. Abe, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2622.
- ²⁵ (a) O. Kahn, *Adv. Inorg. Chem.*, **1995**, 43, 179 y las referencias en el mismo. (b) *Magnetism: A Supramolecular Function*; O. Kahn, (Ed.) NATO ASI Series C, Kluwer, Dordrecht, Germany, **1996**, Vol. 848.
- ²⁶ (a) F. Lloret, M. Julve, J. Faus, Y. Journaux, M. Philoche-Levisalles, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 3702. (b) F. Lloret, J. Sletten, R. Ruiz, M. Julve, J. Faus, M. Verdager, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 778. (c) F. Lloret, M. Julve, J. Faus, R. Ruiz, I. Castro, M. Mollar, M. Philoche-Levisalles, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 784. (d) F. Lloret, M. Julve, J. A. Real, J. Faus, R. Ruiz, M. Mollar, I. Castro, C. Bois, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 2956. (e) J. Soto, R. Martínez-Mañez, J. Payá, F. Lloret, M. Julve, *Transition Met. Chem.*, **1993**, 18, 69. (f) J. A. Real, M. Mollar, R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, M. Philoche-Levisalles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1483. (g) J. A. Real, R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, Y. Journaux, M. Philoche-Levisalles, C. Bois, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3769. (h) J. L. Sanz, B. Cervera, R. Ruiz, C. Bois, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 1359. (i) R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, Y. Journaux, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 193-195, 1069.
- ²⁷ (a) E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, F. Delgado, C. Ruiz-Pérez, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1597. (b) E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, M. A. Novak,

F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 2054.(c) E. Pardo, R. Ruiz-García, J. Cano, X. Ottenwaelde, R. Lescouëzec, Y. Journaux, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.*, **2008**, 2780.

²⁸ Volumen especial de *Mater. Res. Bull.*, **2000**, 35.

²⁹ (a) O. Kahn, Y. Pei, M. Verdager, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 782; (b) H. O. Stumpf, Y. Pei, L. Ouahab, F. Leberre, E. Codjovi, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5687; (c) H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6738.

³⁰ P. J. Van Kroningsbruggen, O. Kahn, K. Nakatani, Y. Pei, J. P. Renard, M. Drillon, P. Legoll, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3325. (b) H. O. Stumpf, C. L. M. Pereira, A. C. Doriguetto, C. Konzen, L. C. B. Meira, N. G. Fernandes, Y. P. Mascarenhas, J. Ellena, M. Knobel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 24, 5018. (c) F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García, E. Pardo, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3432.

³¹ (a) M. A. Girtu, C. M. Wynn, W. Fujita, K. Awaga, A. Epstein, *J. Phys. Rev. B*, **1998**, 57, R11058. (b) J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis, London, **1993** (c) D. Chowdhury, *Spin Glasses and Other Frustrated Systems*, Princeton University Press, New Jersey, **1986**. (d) K. Moorjani, J. M. Coey, *Magnetic Glasses*, Elsevier, New York, **1984**. (e) K. Binder, A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.*, **1986**, 58, 801.

³² (a) K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **1941**, 9, 341. (b) C. J. F. Boettcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam, **1952**. (c) S. M. Aubin, Z. Sun, L. Pardi, J. Krzysteck, M K. Folting, L. J. Brunel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5329.

³³ (a) J. D. Rinehart, K.R. Meihaus, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 7572. (b) Y.-N. Guo, G.-F. Xu, P. Gamez, L. Zhao, S.-Y. Lin, R. Deng, J. Tang, H.-J. Zang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8538.

CAPÍTULO II

POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE ALTA
DIMENSIONALIDAD (2D/3D) CON LIGANDOS OXAMATO:
PROPIEDADES MAGNÉTICAS.

INTRODUCCIÓN

Origen y clasificación de los materiales porosos.

El descubrimiento a principios de 1970, de propiedades interesantes en zeolitas (aluminosilicatos), como por ejemplo: intercambio de iones, separación y catálisis,¹ etc, hizo que los materiales porosos se convirtieran en foco de gran interés de químicos y físicos trabajando en ciencia de materiales. No obstante, no fue hasta unos años más tarde y a raíz del descubrimiento por parte de Flanigen² de los primeros materiales porosos análogos a las zeolitas (aluminofosfatos), cuando se produjo un crecimiento exponencial en la investigación en el campo de los materiales porosos.³

El desarrollo de estos nuevos materiales porosos de base puramente inorgánica experimentó un rápido desarrollo a principio de la década de los 90. Un hecho fundamental que revolucionó este campo, fue la introducción de moléculas orgánicas como elementos constituyentes⁴ de los mismos. Estas moléculas orgánicas politópicas - generalmente ligandos oxígeno y nitrógeno-dadores - se encargaban de actuar como nexo de unión entre las entidades inorgánicas.

El gran número de nuevos materiales porosos obtenidos por medio de estas nuevas estrategias sintéticas, así como la rápida evolución de este campo de investigación, hicieron necesaria una clasificación de este tipo de materiales. De hecho no se hizo una sino tres:

(i) Férey⁵ propuso dividirlos en función de la dimensionalidad de la subred inorgánica que forma el material poroso. Así, podemos distinguir entre: (a) materiales puramente inorgánicos³ (3-D), (b) materiales híbridos inorgánicos-orgánicos⁴ (2-D), (c) materiales híbridos inorgánicos-orgánicos⁴ (1-D) y (d) polímeros de coordinación⁶ (0-D) (FiguraII.1).

De este modo, dentro de los materiales puramente inorgánicos (a) (FiguraII.1a), se sitúan, además de los ya conocidos fosfatos de diferentes metales,⁷ todas las familias de compuestos sintetizados con diferentes metales y los siguientes ligandos: fosfitos,⁸ oxofluoruros y oxocloruros,⁹ fluoruros,¹⁰ nitritos,¹¹ sulfatos,¹² sulfitos,¹³ selenitas,¹⁴ haluros,¹⁵ germanatos,¹⁶ arseniatos,¹⁷ y cianuros.¹⁸ En cuanto a materiales híbridos inorgánicos-orgánicos, se consideró a aquellos contruidos mediante la unión de planos (b) (FiguraII.1b) o cadenas (c) (FiguraII.1c) inorgánicas a través de ligandos orgánicos politópicos. Finalmente, los polímeros de coordinación (d) (FiguraII.1d) son aquellos compuestos formados por complejos metálicos discretos o simplemente metales aislados, que se encuentran unidos entre ellos por medio de ligandos orgánicos politópicos gracias a enlaces metal-ligando más o menos covalentes.

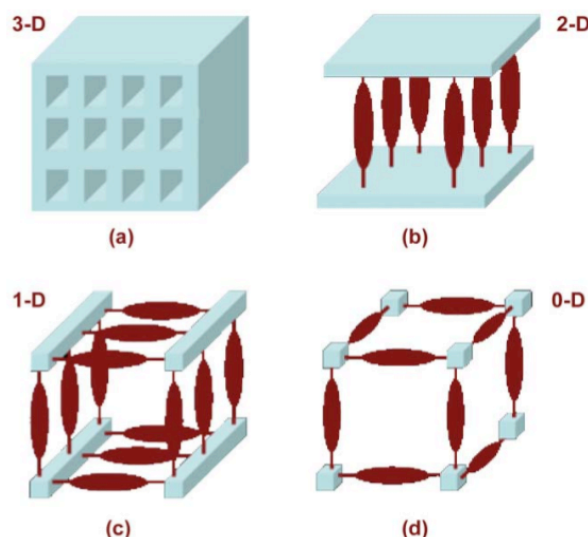


Figura II.1. Clasificación de los nuevos materiales porosos en función de la dimensionalidad de la subred inorgánica propuesta por Férey.

(ii) Años más tarde, Rao y Cheetham¹⁹ propusieron una nueva clasificación para este tipo de materiales en la que se enfatizaba la contribución de las moléculas orgánicas en la construcción de dichos materiales porosos. De este modo, se tenían en cuenta las dimensionalidades tanto de la subred inorgánica como de la componente orgánica, pues ambas dimensionalidades acaban afectando a la dimensionalidad y porosidad final del material obtenido. Así pues, propusieron un nuevo sistema para poder clasificar y describir la dimensionalidad inorgánica y orgánica en los nuevos materiales porosos, basado en la notación I^mO^n , donde m y n representan la conectividad de la parte inorgánica y orgánica, respectivamente. Por ejemplo, los polímeros de coordinación 0-D, según la clasificación anteriormente expuesta de Férey, en base a esta nomenclatura deberían nombrarse como I^0O^n .

(iii) Más recientemente, y como consecuencia del increíble aumento de compuestos publicados en la literatura, Veciana²⁰ propuso añadir una nueva familia a la clasificación de los materiales porosos anticipada por Férey años atrás (FiguraII.2), donde se eleva a la máxima expresión la utilización de las moléculas orgánicas para construir materiales porosos. Ésta nueva familia consiste en materiales porosos contruídos exclusivamente con moléculas orgánicas interconectadas mediante interacciones supramoleculares (interacciones π - π y/o puentes de hidrógeno) (FiguraII.2e).

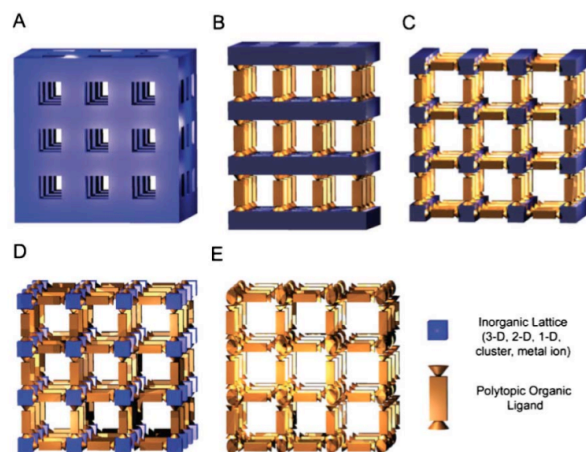


Figura II.2. Clasificación de los nuevos materiales porosos en función de la dimensionalidad de la subred inorgánica. (a) materiales puramente inorgánicos (3-D), (b) materiales híbridos inorgánicos-orgánicos (2-D), (c) materiales híbridos inorgánicos-orgánicos (1-D), (d) polímeros de coordinación porosos (0-D) y (e) materiales puramente orgánicos.

No obstante, y a pesar de los intentos de crear una clasificación adecuada a este campo, la comunidad científica no ha tenido el tiempo suficiente para ponerse de acuerdo sobre la más apropiada debido principalmente a la rápida evolución de este campo de investigación. Por ello, normalmente se nombra a este tipo de materiales con los acrónimos MOF o PCP, del inglés “Metal-Organic Framework” y “Porous Coordination Polymer”, respectivamente. Además, existe la costumbre heredada de la nomenclatura usada en el campo de las zeolitas, donde cada laboratorio utiliza sus propios códigos, por ejemplo, el propio Férey llama a sus compuestos MIL-n de “Materials of Institut Lavoisier”. Nosotros, en el presente trabajo de tesis usaremos el acrónimo PCP para referirnos a ellos.

El gran número de diferentes familias de PCPs, así como la heterogeneidad de las mismas hace imposible una descripción exhaustiva, lo que por otra parte, no se encuentra dentro de las pretensiones de esta introducción. Por ello, en primer lugar enumeraremos las características principales de los polímeros de coordinación (en base a la clasificación propuesta por Férey y expuesta anteriormente), con algún ejemplo relevante de cada una de ellas, para a continuación profundizar en el conocimiento de los polímeros de coordinación magnéticos, y más concretamente en los ejemplos más importantes mediante las diferentes estrategias sintéticas utilizadas para la construcción de los mismos.

Polímeros de coordinación porosos. Los polímeros de coordinación son un tipo de materiales porosos, que pueden entenderse como una red construida por nudos y nexos. La naturaleza de estos nudos y nexos puede ser muy diversa. Así, nos podemos encontrar con que los nudos sean iones metálicos o que sean complejos metálicos discretos (como por ejemplo: ZnO_4). Por otro lado, podemos tener diferentes tipos de nexos de unión entre los nudos: ligandos orgánicos politópicos diamagnéticos y paramagnéticos (radicales orgánicos).

En este sentido, no fue hasta 1990 cuando Robson *et al.*²¹ obtuvieron y caracterizaron el primer polímero de coordinación poroso. Si bien anteriormente se conocía algún ejemplo,²² no fue hasta la realización del mencionado trabajo cuando se presentó por primera vez a estos materiales como unos candidatos ideales para intercambiar iones. La relevancia de este trabajo radica en que por primera vez se enfatizó la utilidad de las propiedades de los polímeros de coordinación como una nueva clase de materiales porosos. Llevándose a cabo estudios de intercambio del contraanión BF_4^- que forma parte de la red por PF_6^- , simplemente suspendiendo los cristales del polímero de coordinación en una disolución de NBu_4PF_6 en nitrobenzeno. Siguiendo el espíritu del trabajo realizado por Robson, unos años más tarde el grupo de Fujita,²³ llevó a cabo por primera vez estudios catalíticos en un polímero de coordinación ($[\text{Cd}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})_2]$ (4,4'-bpy = bipyridina)), constatando una vez más las interesantes propiedades que podían aportar los polímeros de coordinación al mundo de los materiales porosos.

Sin embargo, no fue hasta 1995 cuando la pionera investigación llevada a cabo por Yaghi *et al.*²⁴ consistente en la utilización de complejos metálicos polinucleares enlazados mediante ligandos orgánicos diamagnéticos marcó un antes y un después en el mundo de los materiales porosos. En este trabajo se describió la síntesis y la caracterización de una nueva y extensa familia de polímeros de coordinación utilizando complejos de zinc(II) como nudos de la red y ligandos dicarboxilato lineares rígidos como nexos de los mismos. Por primera vez, se estudio de forma sistemática el efecto de la longitud de los ligandos, así como de los grupos funcionales presentes en el ligando dicarboxilato, dando lugar a una nueva generación de polímeros de coordinación con diferente tamaño de poro (3.8–28.8 Å) y como consecuencia con propiedades porosas modulables (Figura II.3). Además el profesor Yaghi conjuntamente con O’Keeffe, propuso el uso del término “Secondary Building Units” (SBU), ampliamente usado anteriormente en el campo de investigación de las zeolitas,²⁵ como herramienta de descripción estructural en los PCPs.²⁶

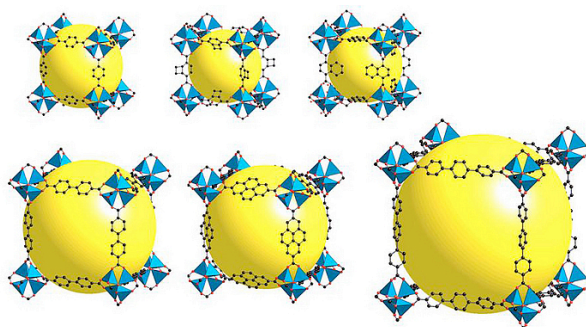


Figura II.3. Representación de algunos de los diferentes PCPs sintetizados por el grupo de Yaghi usando complejos polinucleares de zinc(II) y ligandos dicarboxilato rígidos lineares.

Años después y como consecuencia de las investigaciones llevadas a cabo por el grupo del profesor Kitagawa,²⁷ se constató la aplicabilidad real y la funcionalidad de los polímeros de coordinación mediante el estudio de las propiedades de adsorción de un polímero de coordinación a temperatura ambiente. Además, entre

otras aportaciones Kitagawa *et al.*²⁸ propusieron una nueva clasificación de los polímeros de coordinación, esta vez en función de su estabilidad al sustraer las moléculas de disolvente del polímero de coordinación. En esta clasificación introdujeron el término “generación”. Así, la primera generación es aquella formada por los polímeros de coordinación que al desolvatarlos pierden su entidad como tal y por tanto la porosidad. La segunda generación engloba a los polímeros de coordinación que al quitar las moléculas de disolvente muestran una porosidad permanente debido a la rigidez estructural que poseen. Por último, la tercera generación es la formada por los polímeros de coordinación flexibles, en los cuales su estructura responde a un estímulo externo (temperatura, presión, luz, campos eléctricos o magnéticos, etc) observándose una expansión o una contracción, dependiendo del caso, de la celda unidad.

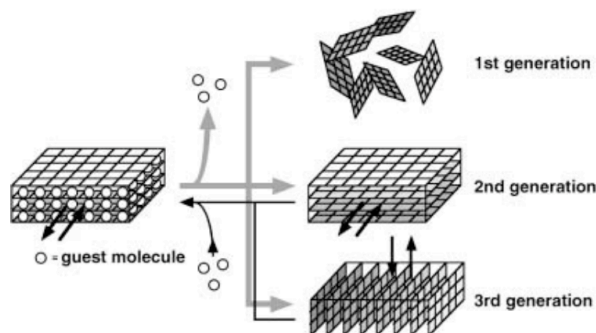


Figura II.4. Esquema que muestra la clasificación propuesta por Kitagawa de los diferentes polímeros de coordinación en las diferentes generaciones.

Los polímeros de coordinación que forman parte de la tercera generación presentan diferente dimensionalidad, este hecho permitió a Kitagawa subdividir la tercera generación en seis subgrupos de materiales flexibles.²⁹ El primero es el formado por compuestos 1D, en los cuales los huecos creados entre las cadenas permiten albergar moléculas pequeñas, que pueden ser intercambiadas. El segundo tipo es el formado por compuestos 2D donde la forma en que los diferentes planos se empaquetan (eclipsados o desplazados) depende enormemente de la naturaleza de las moléculas que actúan de “guest”, así como de las débiles interacciones que existen entre los planos. El tercer tipo es el formado por compuestos 2D, donde los planos se encuentran eclipsados dando lugar a canales unidimensionales, como consecuencia de la absorción de moléculas “guest”. El cuarto tipo es el formado por compuestos 3D, donde los planos están unidos por moléculas no rígidas que actúan de pilares entre los mismos. El quinto tipo está constituido por compuestos 3D, donde los pilares son moléculas rígidas, que muestran una flexibilidad con la pérdida y adsorción de diferentes tipos de moléculas “guests”, comportándose como esponjas. En este tipo de compuestos, además se observó que durante el proceso se mantenía la misma topología estructural y que la fuerza impulsora del drástico cambio de volumen eran las fuertes interacciones “host-guest”, por otro lado cabe destacar en estos compuestos que el aumento de volumen en la celda unidad venía dado por la incorporación de moléculas que actúan de “guest” o por la desorción de las mismas, dependiendo

del tipo de estructura.³⁰ Finalmente existe un último tipo de polímeros de coordinación flexibles, que concierne a las redes interpenetradas, las cuales se encuentran empaquetadas con la mayor eficiencia posible en ausencia de ningún "guest", no obstante la inclusión de éstas moléculas genera un movimiento disminuyendo la interpenetración de las redes.

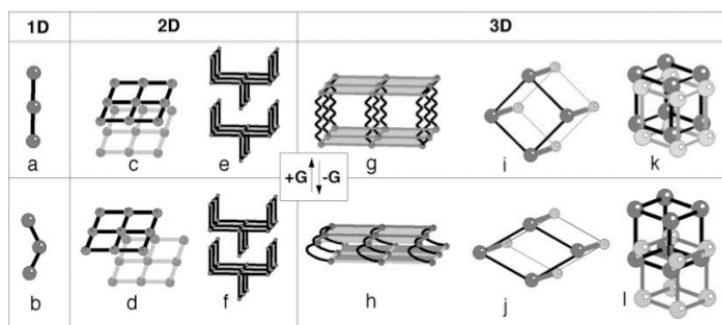


Figura II.4. Esquema que muestra la clasificación propuesta por Kitagawa de los diferentes polímeros de coordinación.

Como consecuencia de la investigación iniciada por estos grupos, muchos otros grupos se han sumado al campo de investigación de los polímeros de coordinación porosos, haciendo crecer exponencialmente el número de polímeros de coordinación sintetizados debido a la infinidad de ligandos orgánicos politópicos que la química orgánica nos puede ofrecer, así como al bajo coste que implica, en cuanto a reactivos y métodos de síntesis, la obtención de nuevos polímeros de coordinación.

Sin embargo, de entre todos los grupos de investigación que trabajan en este campo, merece mención especial el ya mencionado trabajo realizado por el grupo del profesor Férey.³¹ Además de sintetizar un gran número de polímeros de coordinación porosos, Férey (junto a otros científicos mencionados anteriormente) propusieron el uso de SBU como herramienta de descripción estructural de las diferentes estructuras obtenidas en los polímeros de coordinación.

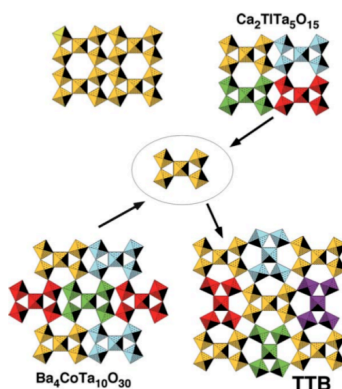


Figura II.5. Representación que ilustra el uso de SBU para describir la conectividad de algunos óxidos complejos.

Estos autores extendieron este concepto e intentaron comprobar si estos SBU existían realmente y podían llegar a ser los precursores (“bricks”) que se formarían en las primeras etapas de nucleación y autoensamblaje cristalino. Su grupo de investigación llevó a cabo por primera vez estudios estructurales *in situ* mediante rayos-X del crecimiento cristalino de diferentes polímeros de coordinación, observándose experimentalmente la formación de los SBU en disolución en las primeras etapas de la síntesis.

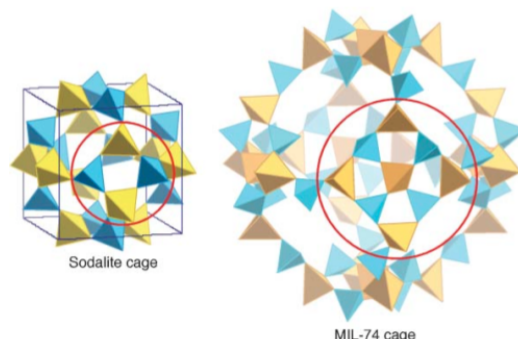


Figura II.6. Comparación del tamaño de las cajas formadas en una sodalita y en el polímero de coordinación MIL-74, compartiendo la misma topología.

Aprovechando los conocimientos adquiridos en los estudios estructurales realizados *in situ* e intentando profundizar en el estudio de los SBU, Férey demostró la viabilidad del concepto “scale chemistry” con el fin de sintetizar polímeros de coordinación con mayor tamaño de poro. Este concepto, está basado en la idea que un mismo tipo de SBU da lugar a una misma topología, así pues cambiando el tamaño de un mismo tipo de SBU obtendremos polímeros de coordinación porosos con mayor tamaño de poro y con la misma topología, como se ilustra en el trabajo realizado con el MIL-74³² y que posteriormente llevaría a la obtención por primera vez de polímeros de coordinación mesoporosos, con la obtención del MIL-100³³ y el MIL-101.³⁴

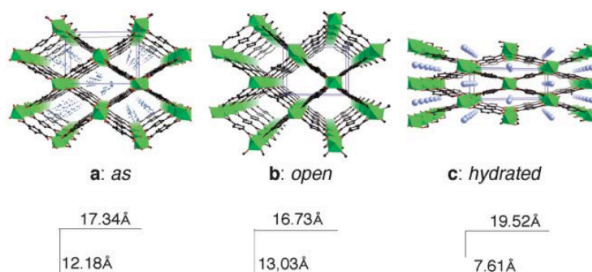


Figura II.7. Representación del estudio estructural que muestra la flexibilidad presente en el MIL-53 dependiendo del estado de solvatación.

Además, se debe destacar el trabajo realizado en éste grupo de investigación para comprender la flexibilidad de estos sistemas (también conocida como “breathing”), observada en algunos de los polímeros de coordinación porosos sintetizados en su laboratorio.³⁵ Con ánimo de entender la fenomenología, así

como las leyes que rigen este proceso, se llevó a cabo una completa caracterización estructural de los diferentes compuestos cuando son sometidos a diferentes presiones de gases o a gases de diferente naturaleza o simplemente al ser desolvatados.

Además de la gran variedad de fascinantes arquitecturas distintas observadas en los polímeros de coordinación publicados hasta la fecha (que es debido en parte a la gran versatilidad química e infinidad de posibilidades que aporta esta nueva familia de materiales porosos, comparado con los materiales porosos clásicos), el interés de este tipo de materiales radica en el amplio abanico de propiedades físicas y químicas que pueden presentar. Por ejemplo, podemos hablar de propiedades magnéticas,^{20c,36} conductividad,³⁷ propiedades ópticas³⁸ y almacenamiento de gases.³⁹ Es por ello que nuestra investigación se centra en el campo de los polímeros de coordinación y más específicamente en este capítulo nos centraremos en el campo de los polímeros de coordinación magnéticos, donde nuestro grupo de investigación ha adquirido durante los últimos años, experiencia en el diseño y síntesis de este tipo de compuestos.⁴⁰

Polímeros de coordinación magnéticos y porosos (Imanes porosos). Existen diferentes estrategias sintéticas para la obtención de polímeros de coordinación. No obstante, dado que las propiedades magnéticas de los sistemas polimetálicos derivan de la interacción cooperativa entre los diferentes metales a través de los ligandos puente [es decir dependen de la naturaleza intrínseca de los iones metálicos (configuración electrónica y anisotropía magnética del ión metálico) y de los ligandos (tamaño, substituciones, patrón de substitución de los mismos, propiedades magnéticas) y del particular nivel de organización creado por el enlace metal-ligando], resulta evidente pensar que la elección del ligando que actuará de nexo entre los iones o los complejos polinucleares de iones metálicos, es crucial tanto a nivel de organización de los centros metálicos en una topología deseada, como para transmitir de forma eficiente la interacción magnética entre los centros metálicos. En este sentido, para mostrar los ejemplos más representativos de los polímeros de coordinación magnéticos obtenidos hasta la fecha, vamos a dividir los mismos en función de la conectividad de los iones metálicos.

Así, vamos a dividir los polímeros de coordinación magnéticos en 3 categorías:

(i) En primer lugar hablaremos de aquellos polímeros de coordinación porosos formados por subredes de tipo carboxilato ($M-O-C-O-M$ y $M-O-M$) 1-D, 2-D y 3-D, las cuales pueden estar interconectadas mediante ligandos orgánicos politópicos. En este tipo de sólidos, el comportamiento magnético está gobernado normalmente por la interacción magnética de canje dentro de las subredes $M-O-C-O-M$ y $M-O-M$ (forma que tienen los carboxilato de enlazarse a los metales), debido a que estas interacciones magnéticas son más fuertes en comparación con los caminos de canje definidos a través de los ligandos orgánicos politópicos que actúan de ligandos puente entre los diferentes iones metálicos.

Desde un punto de vista magnético el uso de ligandos orgánicos pequeños, que transmitan las interacciones magnéticas entre los iones metálicos es esencial para obtener polímeros de coordinación porosos y que presenten una correlación magnética de largo alcance. Por esta razón, algunos de los ligandos orgánicos más

usados son: el formiato, el malonato, el oxalato, el succinato, el fumarato y el glutarato.

El ión formiato, HCOO^- , es el carboxilato más simple que se puede tener, este ligando no posee impedimentos estéricos que puedan evitar la formación de polímeros de coordinación, además es muy efectivo desde un punto de vista magnético, ya que al no poseer ningún grupo orgánico voluminoso el ion formiato tiene favorecido el modo de coordinación anti-anti, que normalmente da lugar a un canje magnético entre los iones metálicos más fuerte. Por ello, se han sintetizado numerosos polímeros de coordinación magnéticos con este ligando.⁴¹ Uno de los ejemplos más destacados con el ión formiato, es el compuesto $\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenido por Kurmoo *et al.*,⁴² este compuesto presenta una estructura tipo diamante. En la estructura de este compuesto se observan unos canales unidimensionales de dimensiones $4 \times 6 \times 5 \text{ \AA}$, estando los nudos de la misma ocupados por entidades tetraédricas MnMn_4 , donde un Mn(II) en el centro de los tetraédros está conectado a los 4 Mn(II) del extremo del tetraédro. Además resulta interesante destacar la gran estabilidad, siendo estable hasta unos 533K, y la gran flexibilidad mostrada en la inclusión de diferentes tipos de moléculas.

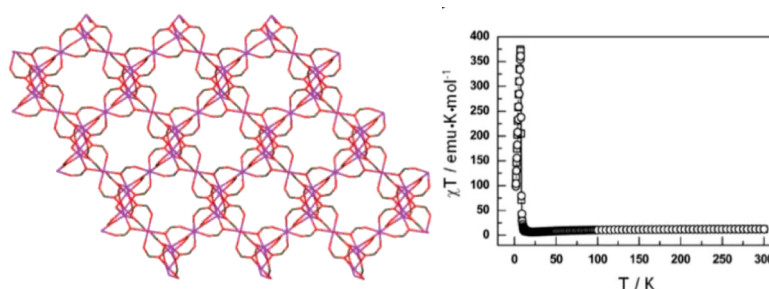


Figura II.8. Representación de la estructura desolvatada del polímero de coordinación $\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y de sus propiedades magnéticas.

De forma análoga a los iones formiato, los iones oxalato favorecen la formación de polímeros de coordinación porosos y también son capaces de transmitir fuertes interacciones magnéticas entre los centros metálicos. Hasta el momento, el uso de ligandos oxalato ha permitido obtener diversos polímeros de coordinación de fórmula general $(\text{A}) \cdot [\text{M(II)M(III)(C}_2\text{O}_4)_3]$ (donde A puede corresponder a cationes muy diversos).^{43,44} Su estructura (Figura II.9) consiste en planos hexagonales bimetalicos M(II) y M(III) a puente oxalato, estos planos hexagonales se encuentran eclipsados dando lugar a la formación de canales unidimensionales donde se alojan estos cationes.

Otros polímeros de coordinación obtenidos con el ligando oxalato son las redes quirales 3-D de fórmula $[\text{M(II)}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $[\text{M(I)M(III)(C}_2\text{O}_4)_3]$ y $[\text{M(II)M(III)(C}_2\text{O}_4)_3]$ ⁴⁵ (Figura II.9), con una topología de red (10,3). Los canales que se forman en esta estructura están ocupados por los complejos $[\text{M(II)(bpy)}_2]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipiridina). Por otro lado las propiedades magnéticas en este tipo de compuestos pueden ser muy diversas y dependen de la naturaleza de los iones M(II) y M(III) , pudiendo presentar un canje magnético ferro- o antiferromagnético, dando lugar a ordenamientos magnéticos anti-, ferro- o ferrimagnéticos.

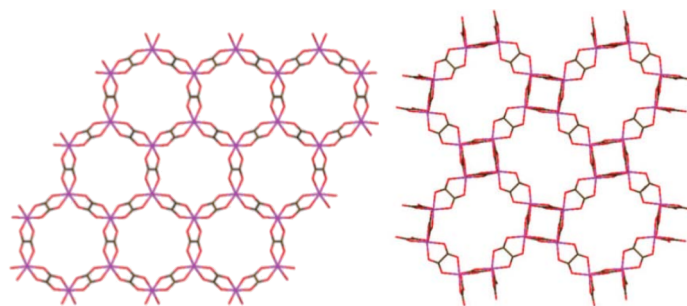


Figura II.9. Representación de la estructura desolvatada del polímero de coordinación de fórmula general $(A) \cdot [M(II)M(III)(C_2O_4)_3]$ (donde A puede ser un catión amonio, un ión alcalino, o $Cp_2M(III)$, donde Cp es un ciclopentadienilo) (izquierda). Proyección de la estructura de las redes quirales 3-D de fórmula $[M(II)_2(C_2O_4)_3]$, $[M(I)M(III)(C_2O_4)_3]$ y $[M(II)M(III)(C_2O_4)_3]$, donde los contracciones se han omitido por claridad (derecha).

Sin embargo, y a pesar de su especial interés desde un punto de vista magnético, a excepción del compuesto⁴⁶ $Na_2(N(CH_3)_3Ph)_5[Cr(C_2O_4)_3]_2Cl \cdot 5H_2O$ ninguno de los polímeros de coordinación anteriormente descritos han conseguido mantener sus estructuras porosas al intentar desolvatarlos o quitar el contracción. No obstante, posteriores intentos en la química de los oxalatos han dado lugar a estructuras porosas con interesantes propiedades magnéticas, como el compuesto 3-D $[Fe_2(C_2O_4)_2(OH)Cl_2] \cdot EtNH_3 \cdot 2H_2O$ obtenido por De Munno *et al.*⁴⁷ Este polímero de coordinación, además de ser un imán por debajo de 70 K, al ser expuesto al aire experimenta una transformación sólido-sólido acompañada de un cambio de color sin colapsar la estructura, debido a la transferencia de un protón de un grupo hidroxilo a una molécula de agua dando lugar a un nuevo compuesto de fórmula $[Fe_2(C_2O_4)_2(O)Cl_2] \cdot EtNH_3 \cdot H_3O \cdot 2H_2O$.

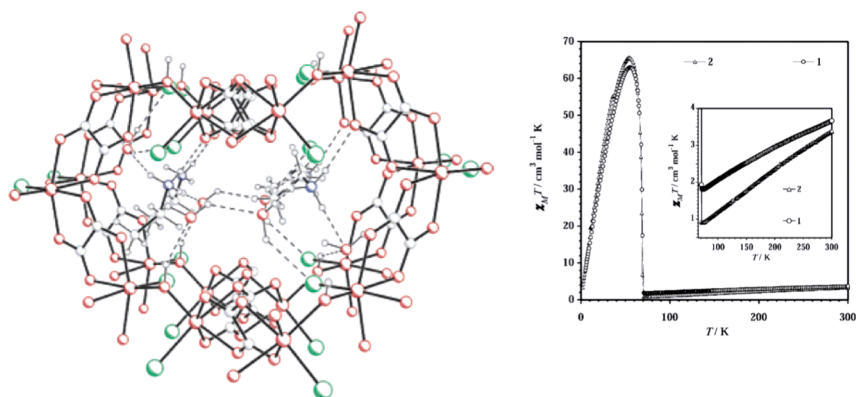


Figura II.10. Representación de la estructura del compuesto $[Fe_2(C_2O_4)_2(OH)Cl_2] \cdot EtNH_3 \cdot 2H_2O$, y de las propiedades magnéticas de los compuestos $[Fe_2(C_2O_4)_2(OH)Cl_2] \cdot EtNH_3 \cdot 2H_2O$ y $[Fe_2(C_2O_4)_2(O)Cl_2] \cdot EtNH_3 \cdot H_3O \cdot 2H_2O$.

Utilizando otros ligandos orgánicos como el malonato,⁴⁸ el succinato⁴⁹ y el glutarato⁵⁰ se han sintetizado otros muchos polímeros de coordinación, siendo en la mayoría de los casos compuestos tridimensionales formados por planos carboxilato conectados mediante ligandos difuncionales. Éste tipo de estructuras,

como hemos visto en otros casos, da lugar a amplios canales, sin embargo desde un punto de vista magnético los polímeros de coordinación sintetizados con estos ligandos no suelen mostrar una correlación magnética de largo alcance. Algunos ejemplos representativos del trabajo realizado con el malonato son la familia de compuestos $[M(\text{mal})(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})]$ y $[M(\text{mal})(\text{pym})(\text{H}_2\text{O})]$ ($M(\text{II}) = \text{Co}, \text{Zn}$; mal = malonato; pyz = pirazina; pym = pirimidina), $[\text{Co}(\text{mal})(4,4'\text{-bipy})_{1/2}(\text{H}_2\text{O})]$ y $[\text{Mn}(\text{mal})(4,4'\text{-bipy})_{1/2}(\text{H}_2\text{O})]$ (mal = malonato; 4,4'-bipy = 4,4'-bipiridina) (Figura II.10) sintetizados por Ruiz-Pérez *et al.*⁴⁸ Por otro lado, un ejemplo digno de destacar en la química de los succinatos es el compuesto $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizado por Forster y Cheetham⁴⁹ con conectividades Ni-O-Ni, que son de gran interés desde un punto de vista magnético y que dan lugar a la formación de canales unidimensionales hidrofóbicos de $4 \times 8 \text{ \AA}$. Usando el mismo tipo de conectividades Ni-O-Ni Guillou *et al.*⁵⁰ con los ligandos glutarato sintetizaron el compuesto de fórmula $[\text{Ni}_{20}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_{20}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 40\text{H}_2\text{O}$, el empaquetamiento cristalino de este compuesto da lugar a canales unidimensionales en los cuales se puede adsorber y desorber agua de modo reversible, desde el punto de vista magnético este compuesto presenta un ordenamiento ferromagnético a 4 K.

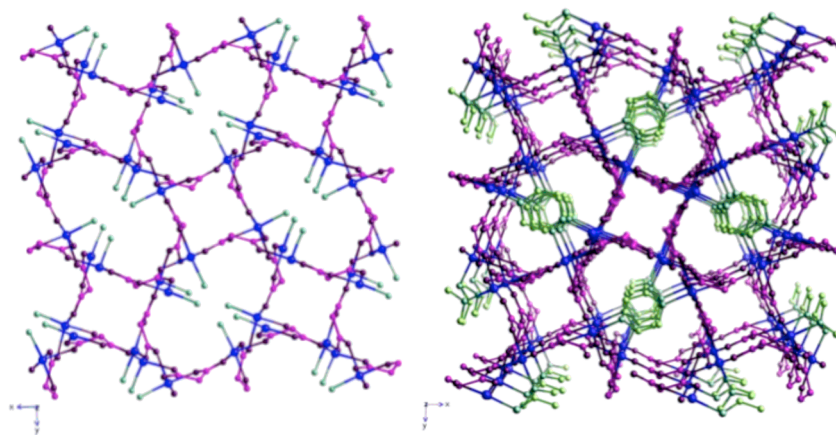


Figura II.11. Representación de la estructura del compuesto $[\text{Cu}_4(\text{mal})_4(\text{pyz})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, donde se ilustran los canales formados como consecuencia de la conexión de los planos de malonato mediante ligando pirazina.

(ii) En segundo lugar, hablaremos de aquellos imanes porosos formados por complejos metálicos polinucleares interconectados mediante ligandos orgánicos politópicos. Entre las diferentes entidades metálicas que comúnmente más se usan para construir imanes porosos, destacan los dímeros de acetato de cobre, así como los trinucleares de acetato de zinc y hierro. Estos complejos metálicos polinucleares se organizan en geometrías determinadas en función de su propia geometría así como de la geometría de los ligandos politópicos que los conectan. La utilización de estos complejos polinucleares de iones metálicos resulta en una buena estrategia para construir polímeros de coordinación con estructuras predecibles y de alta porosidad. Esta estrategia nos permite organizar de modo sencillo una red de

complejos metálicos polinucleares con unas propiedades físicas determinadas. Cabe destacar la plasticidad de esta aproximación, ya que es posible modular el tamaño del poro en función del ligando orgánico politópico que conecte a las entidades metálicas.

En cuanto a las propiedades magnéticas, éstas son bastante próximas a las propiedades magnéticas de los complejos metálicos polinucleares aislados, exceptuando aquellos casos en que los ligandos orgánicos politópicos puedan transmitir eficientemente la interacción magnética entre las diferentes entidades metálicas, observándose un ordenamiento magnético.

Siguiendo esta estrategia sintética, Williams *et al.*⁵¹ sintetizaron un polímero de coordinación poroso con interesantes propiedades magnéticas. Para ello, unieron dinucleares de cobre(II) mediante el ligando orgánico 1,3,5-benzenotricarboxilato, dando lugar al compuesto de fórmula $[\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{O}_6\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (también conocido como KHUST-1). Además, la red tridimensional obtenida, con amplios canales de dimensiones $9 \times 6 \times 9 \text{ \AA}$, presenta una gran estabilidad permitiendo funcionalizar los ligandos puente sin perder la integridad estructural. Las propiedades magnéticas de este compuesto se explican por las fuertes interacciones antiferromagnéticas existentes dentro de los dímeros de cobre(II) y las débiles interacciones ferromagnéticas entre los diferentes dímeros de cobre(II).

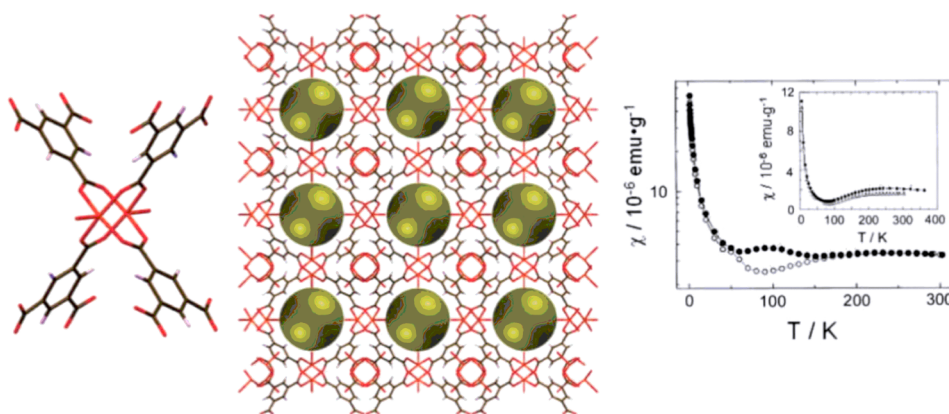


Figura II.12. Representación que muestra la estructura del SBU que se repite en el compuesto $[\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{O}_6\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (izquierda). Representación de la topología del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{O}_6\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, donde las esferas amarillas representan el espacio vacío (centro). Representación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{O}_6\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (derecha).

Otros ejemplos representativos de polímeros de coordinación magnéticos son los compuestos bidimensionales con una topología de red tipo Kagomé sintetizados por Zaworotko.⁵² En estos compuestos los dímeros de cobre(II) se enlazan mediante el ligando 1,3-benzenodicarboxilato formando dos tipos de SBU, uno triangular formado por la conexión de tres entidades dinucleares de cobre(II) y uno cuadrado formado por la conexión de cuatro dinucleares de cobre(II), dando lugar a los compuestos bidimensionales de fórmulas $(\text{Cu}_2(\text{py})_2(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4)_2)_3$ y $(\text{Cu}_2(\text{py})_2(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4)_2)_4$, respectivamente. Así pues, mientras que el compuesto $(\text{Cu}_2(\text{py})_2(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4)_2)_3$ muestra canales hexagonales con un tamaño de poro de 9.1 \AA , el compuesto $(\text{Cu}_2(\text{py})_2(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4)_2)_4$ presenta estrechas ventanas con unos canales de

9.0 x 9.0 x 6.5 Å. Por otro lado, de igual modo que el polímero de coordinación KHUST-1, las estructuras tipo Kagomé muestran una gran estabilidad al desolvatarlas, no mostrando pérdida de cristalinidad. Además, el compuesto $(\text{Cu}_2(\text{py})_2(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4)_2)_3$ presenta interesantes propiedades magnéticas con una magnetización remanente incluso a temperatura ambiente como consecuencia del fenómeno de frustración de espín asociado a la topología triangular. Curiosamente, el compuesto $(\text{Cu}_2(\text{py})_2(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4)_2)_4$ muestra propiedades magnéticas muy similares al KHUST-1 al no presentar ningún fenómeno de frustración de espín.

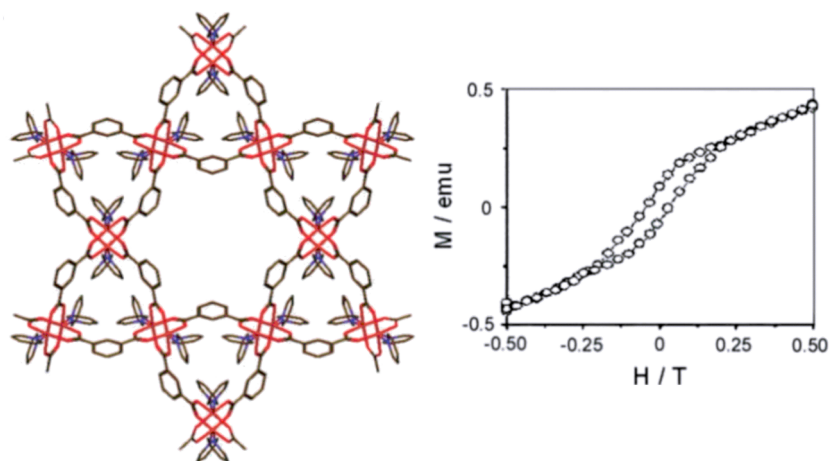


Figura II.13. Representación de la topología del compuesto $(\text{Cu}_2(\text{py})_2(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4)_2)_3$. Representación de la magnetización frente al campo magnético aplicado del compuesto $(\text{Cu}_2(\text{py})_2(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_4)_2)_3$.

(iii) El tercer tipo de imanes porosos que describiremos, es el formado por iones metálicos interconectados a través de ligandos orgánicos politópicos. Este tercer grupo, lo podemos dividir en dos subgrupos, (iii-1) uno en el cual los ligandos orgánicos politópicos son diamagnéticos y (iii-2) otro en el que estos ligandos son paramagnéticos.

(iii-1) Si tenemos en cuenta únicamente los ligandos diamagnéticos, las propiedades magnéticas de estos compuestos dependerán de la distancia entre los iones metálicos. Por lo tanto, conforme el ligando orgánico vaya separando los iones metálicos las interacciones de canje disminuirán, o en el peor de los casos desaparecerán. Como consecuencia, estos polímeros de coordinación magnéticos se comportarán como compuestos paramagnéticos, con débiles interacciones ferro- o antiferromagnéticas a muy bajas temperaturas.

No obstante, siguiendo esta aproximación sintética se han conseguido obtener polímeros de coordinación porosos con propiedades magnéticas muy interesantes. Así, el compuesto obtenido por Kepert⁵³ de fórmula $[\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4] \cdot \text{EtOH}$ (azpy = trans-4,4'-azopiridina), muestra el fenómeno de transición de espín. La estructura de este compuesto consistente en redes bidimensionales interpenetradas, es consecuencia de las interacciones coordinativas entre los iones metálicos Fe(II) con el ligando orgánico azpy. Se observan dos tipos de canales unidimensionales de tamaño 10.6 x 4.8 y 7.0 x 2.1 Å. Además, aparece un cambio

en las propiedades magnéticas acompañando a los cambios estructurales asociados al proceso de desolvatación. En concreto el compuesto presenta transición de espín cuando está en su forma solvatada, que desaparece al desolvatarlo.

Otro ejemplo de esta aproximación sintética es el trabajo realizado por Gao *et al.*⁵⁴ al obtener una nueva familia de polímeros de coordinación porosos y magnéticos con iones metálicos Co(II) y ligandos orgánicos imidazolatos, con diferentes topologías estructurales y propiedades magnéticas que varían en función del disolvente, así como de los contracciones usados para hacer la síntesis.

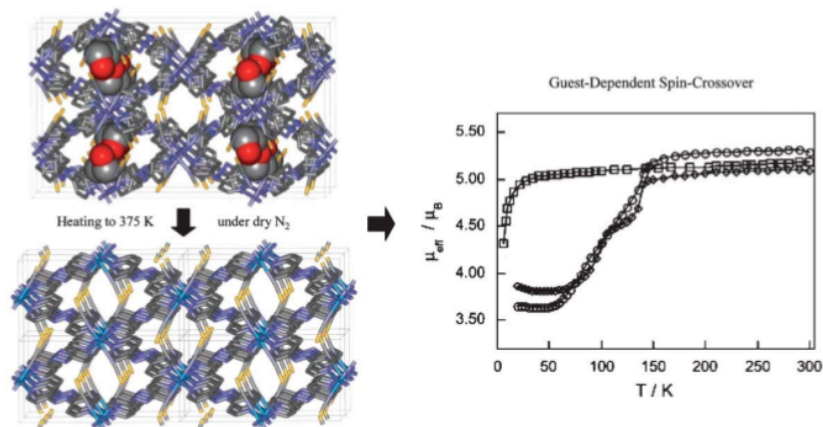


Figura II.14. Representación de la red formada en el compuesto $[\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4] \cdot \text{EtOH}$ y de los cambios ocurridos al desolvatar. Representación del momento magnético efectivo frente a la temperatura.

Todos los ejemplos mencionados muestran que conforme aumenta la distancia entre los centros metálicos, el acoplamiento magnético entre los mismos disminuye. Este hecho plantea una situación paradójica, ya que si queremos obtener polímeros de coordinación con propiedades porosas y magnéticas interesantes, usar ligandos largos que aumenten la porosidad de la estructura, irá en perjuicio del canje magnético entre los centros metálicos y viceversa. Un compromiso entre ambos factores, resulta pues necesario.

(iii-2) Sin embargo, con objeto de resolver este punto, hace unos años Veciana *et al.*⁵⁵ plantearon una nueva aproximación sintética consistente en la utilización de ligandos orgánicos paramagnéticos (radicales orgánicos) para construir polímeros de coordinación. Siguiendo esta aproximación, obtuvieron el polímero de coordinación de fórmula $\text{Cu}_3(\text{PTMC})_2(\text{py})_6(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})$ (PTMC = ácido policlorado trifenilmetil tricarboxílico; py = piridina).^{20a} La formación de enlaces covalentes entre los iones cobre(II) y los radicales PTMC dio lugar a una estructura bidimensional con una topología de red hexagonal 6^3 , y como consecuencia del empaquetamiento eclipsado de los diferentes planos, se formaban canales unidimensionales hexagonales con una longitud de 3.1 y 2.8 nm. Además, este compuesto presentaba una absorción reversible de moléculas de EtOH y MeOH experimentando una transición reversible de cristalino a amorfo. En cuanto a sus propiedades magnéticas, este compuesto muestra un ordenamiento magnético a 2 K a pesar de la importante distancia a la cual se encuentran los diferentes iones

cobre(II) en su forma solvatada, mientras que al desolvatarse pasaba a ser paramagnético.

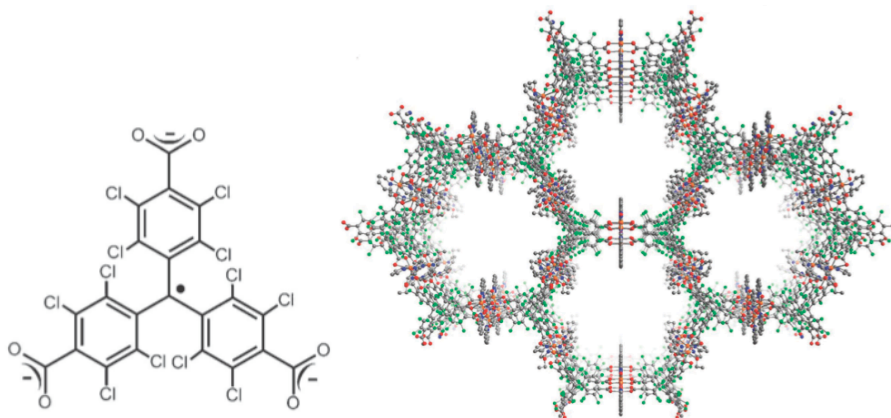


Figura II.15. Representación esquemática del radical PTMC (izquierda). Representación de la estructura del compuesto $\text{Cu}_3(\text{PTMC})_2(\text{py})_6(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})$ (derecha).

En resumen, tomando como base todo el trabajo realizado en el campo de los imanes porosos, en el presente trabajo de tesis, planteamos la utilización de métodos de síntesis racionales (estrategia del “complejo como ligando”) donde se utilizarán complejos precursores mono- y dinucleares de cobre con diferentes ligandos oxamato, que son capaces de coordinarse a otros iones para dar lugar a M' PCPs 2D y 3D.

Si bien hablar de estrategia de diseño en los PCPs puede parecer pretencioso por el gran número de distintas topologías que pueden presentar, en este trabajo proponemos utilizar la estrategia del “complejo como ligando” para poder obtener un mayor control sobre el compuesto finalmente formado, reduciendo drásticamente el número de posibilidades que se abrirían de no existir esta estrategia de síntesis. Así pues, utilizando conjuntamente las herramientas que nos proporcionan la química de coordinación y la química supramolecular, pretendemos obtener una nueva familia de imanes porosos con ligandos puente oxamato.

II.A. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN HETEROBIMETÁLICOS DE ALTA DIMENSIONALIDAD CON LIGANDOS PUENTE MONO-OXAMATO.

II.A.1. Antecedentes y Objetivos.

La utilización de oxamatocomplejos mononucleares de cobre(II) estéricamente impedidos como precursores frente a diferentes iones metálicos (estrategia del complejo como ligando) ya se ha mostrado efectiva con anterioridad para la obtención de un gran número de cadenas por parte de nuestro grupo de investigación (ver capítulo I). Sin embargo, desde un punto de vista teórico, el uso de estos precursores mononucleares de cobre(II) con ligandos puente mono-oxamato frente a iones metálicos utilizando una estequiometría distinta a la empleada hasta ahora (1:1), debe permitir, en teoría, la obtención de polímeros de coordinación de mayor dimensionalidad (2D/3D) que la observada hasta la fecha [polímeros de coordinación monodimensionales (1D)]. No obstante, el único ejemplo existente en la bibliografía de polímero de coordinación obtenido a partir de precursores mononucleares de cobre(II) con ligandos puente oxamato,⁵⁶ fue sintetizado por el grupo de O. Kahn en 1993, utilizando para ello un complejo precursor de cobre(II) con el ligando opba [opba = *o*-fenilenobis(oxamato)] de fórmula $(\text{Rad})_2[\text{Cu}(\text{opba})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Rad = 2-(1-metilpiridinio-4-il)-4,4,5,5-tetrametilimidazolinio-1-óxido-3-óxido) el cual actuaba como un ligando bis-didentado frente a los iones manganeso(II), a 70 °C en dimetilsulfóxido (Figura II.16). Para evitar la formación de polímeros de coordinación monodimensionales, se basaron en dos puntos: el uso de un contracción voluminoso que actuase de "template" y el empleo de un exceso del complejo mononuclear de cobre(II) (6:1) con el mismo propósito.

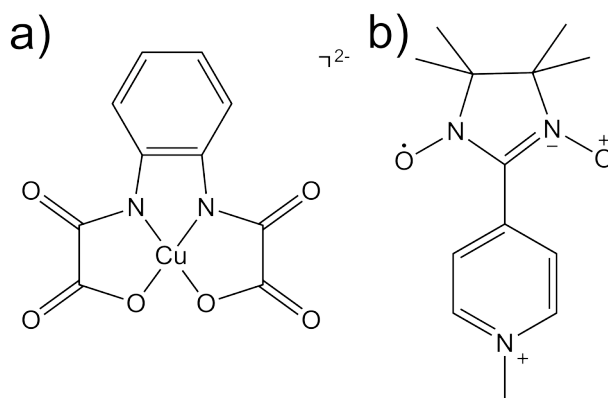


Figura II.16. (a) Complejo mononuclear precursor de cobre(II). (b) Derivado del radical nitronilo nitróxido usado como contracción.

Dicho polímero de coordinación de fórmula $(\text{Rad})_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3(\text{DMSO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura II.17), tiene una estructura constituida por dos planos hexagonales bimetalicos $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_3$ independientes e interpenetrados, conectados mediante interacciones débiles por medio de los radicales, que actúan como ligandos puente, dando como resultado una red pseudo-tridimensional.

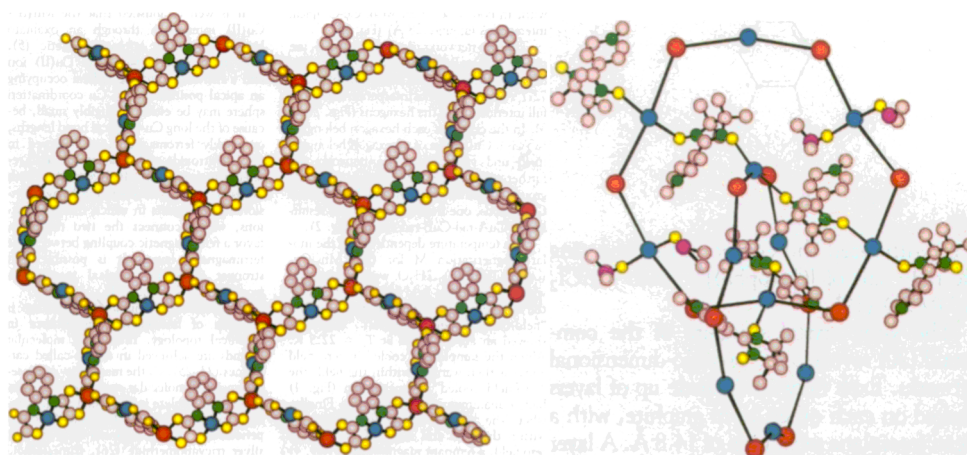


Figura II.17. Vista del plano hexagonal (izquierda) y del empaquetamiento cristalino de las dos redes interpenetradas (derecha).

El compuesto presenta tres cobres(II) cristalográficamente independientes, con un entorno de coordinación bipirámide de base cuadrada (4+2) formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato del ligando bisoxamato en el plano basal y dos oxígenos del dimetilsulfóxido o del radical en las posiciones apicales. Por su parte el entorno de coordinación de los iones manganeso(II) es octaédrico distorsionado trigonalmente, con seis átomos de oxígeno carbonilo pertenecientes a tres ligandos oxamato, de modo que al final cada átomo de Mn^{II} se encuentra rodeado de tres átomos de Cu^{II} y cada átomo de Cu^{II} por dos de Mn^{II} . Dentro de cada plano hexagonal, los átomos de cobre(II) se disponen en el centro de las aristas y los átomos de manganeso(II) en los vértices de los hexágonos.

El comportamiento magnético del PCP descrito, es el típico de un imán de base molecular. Así, al representar M frente a H a 10.0 K (Figura II.18), la curva de magnetización muestra una rápida saturación, lo que sugiere una correlación importante a lo largo de la red, favoreciendo el alineamiento antiparalelo de los espines de los iones Cu^{II} y Mn^{II} . En la representación gráfica de M frente a T , al enfriar el compuesto bajo un campo aplicado de 1 G, se muestra un incremento bastante acusado por debajo de 25 K de la magnetización, y a continuación se observa una transición abrupta de una fase paramagnética a otra ferrimagnética a una $T_C = 22.5$ K, que revela un orden magnético tridimensional.

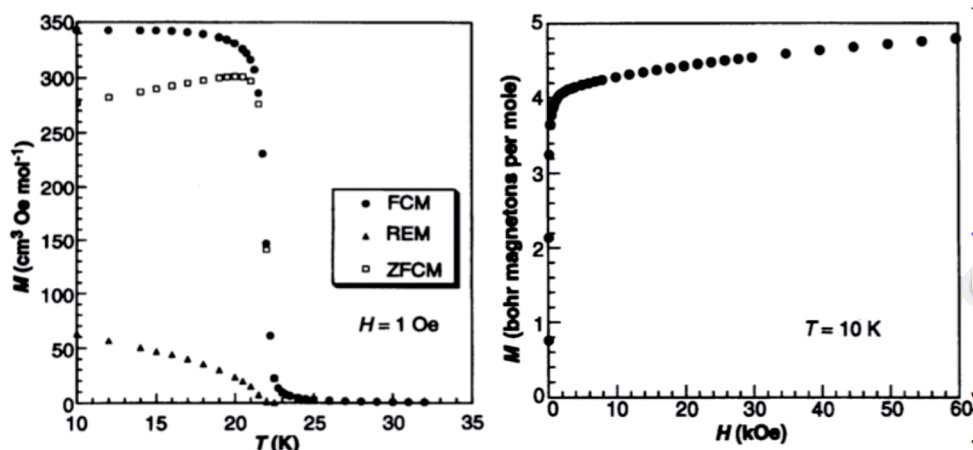
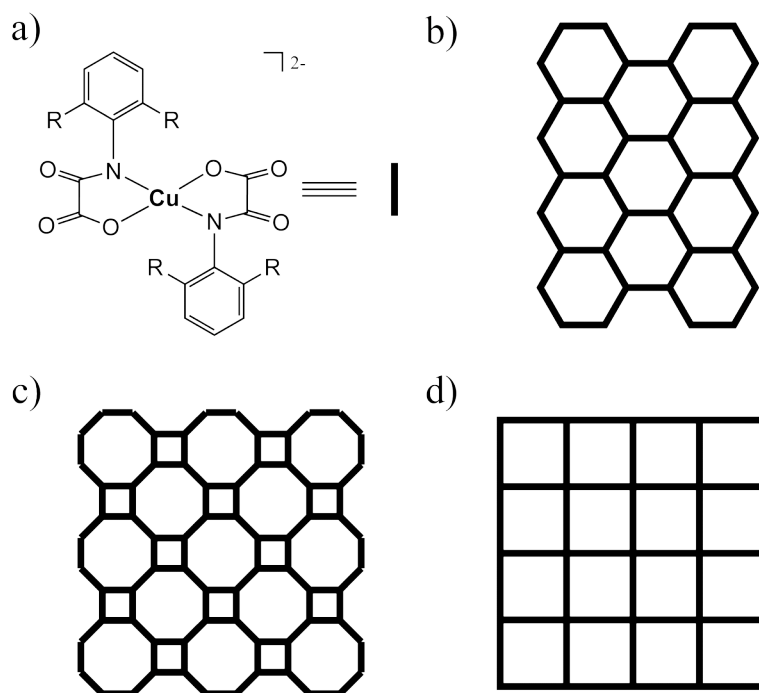


Figura II.18. Representación gráfica de M frente a T (izquierda) y M frente a H (derecha) de $(\text{Rad})_2\text{Mn}_2[\text{Cu}(\text{opba})_3](\text{DMSO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

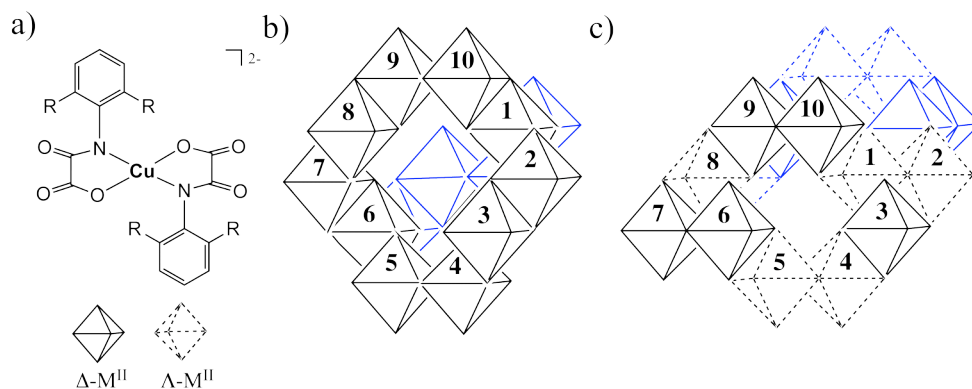
En esta memoria de tesis se pretende retomar la estrategia utilizada en el PCP recién descrito, con el objetivo de sintetizar y caracterizar física, estructural y magnéticamente nuevas familias de compuestos heterobimetálicos de alta dimensionalidad que puedan mostrar ordenamientos magnéticos tal y como hemos visto en el ejemplo anterior. Para ello se utilizarán los complejos mononucleares de cobre(II) $[\text{CuL}_2]^{2-}$ [$\text{L} = N$ -2,6-dimetil-feniloxamato (2,6-Me₂pa), N -2,6-dietil-feniloxamato (2,6-Et₂pa)] (que ya se utilizaron previamente para sintetizar las cadenas mostradas en el capítulo I), frente a diferentes iones metálicos divalentes como calcio(II), bario(II), estroncio(II) y manganeso(II). La versatilidad de estos precursores $[\text{CuL}_2]^{2-}$ por un lado, así como el hecho de que los iones M^{II} puedan adoptar diferentes modos de coordinación [tris- o tetrakis(quelato)] por otro, permiten predecir, a priori, una gran variedad de PCPs 2D y 3D con diferentes arquitecturas (Esquema II.1). Por ejemplo, los PCPs 2D pueden, teóricamente, presentar una estructura hexagonal o bien una estructura con canales cuadrados y octogonales, con topologías de red 6^3 y $(4 \cdot 8^2)$, respectivamente (Esquema II.1c). Por su parte los iones M^{II} tetrakis(quelados), podrían dar lugar a PCPs 2D con canales cuadrados con una topología de red $(4^4 \cdot 6^2)$ (Esquema II.1d).



Esquema II.1. Estrategia de diseño de los PCPs 2D con ligandos puente oxamato. (a) Complejo precursor de cobre(II) $[\text{CuL}_2]^{2-}$. (b), (c) y (d) Estructuras postuladas para los PCPs 2D resultantes con arquitecturas hexagonal, mezcla de cuadrados y octogonos y cuadrados, respectivamente. Las aristas representan al complejo mononuclear de cobre(II) $[\text{CuL}_2]^{2-}$ y los nudos al átomo M^{II} .

Por otra parte, la versatilidad de este tipo de precursores permite, también a priori, la posibilidad de obtener compuestos incluso de mayor dimensionalidad (3D). Los planos 2D que se acaban de describir serían aquirales, con alternancia de configuraciones absolutas de los átomos metálicos vecinos de quiralidad opuesta (Λ y Δ). Resulta evidente, que si se pretende obtener una red de mayor dimensionalidad debe romperse esta alternancia Λ - Δ . En este sentido, existen 2 posibilidades: (i) red 3D quiral de simetría decagonal donde todos los centros M^{II} tengan la misma configuración absoluta (Λ o Δ) y (ii) red 3D globalmente aquiral de simetría decagonal que presente parejas de centros metálicos vecinos M^{II} con la misma configuración ($\Lambda\Lambda$ y $\Delta\Delta$). Ambas posibilidades se encuentran recogidas de forma gráfica en el Esquema II.2.

Los complejos mononucleares de cobre(II), $[\text{CuL}_2]^{2-}$, tienen una gran versatilidad en gran medida por la posibilidad de funcionalizar el ligando aromático (variando el tamaño de los sustituyentes del ligando puente por un lado, y la naturaleza del ion metálico al que coordinan por otro). La variación controlada de estos factores, permite estudiar su influencia en la topología estructural finalmente obtenida, así como en las propiedades magnéticas, atendiendo a la naturaleza del átomo metálico utilizado.



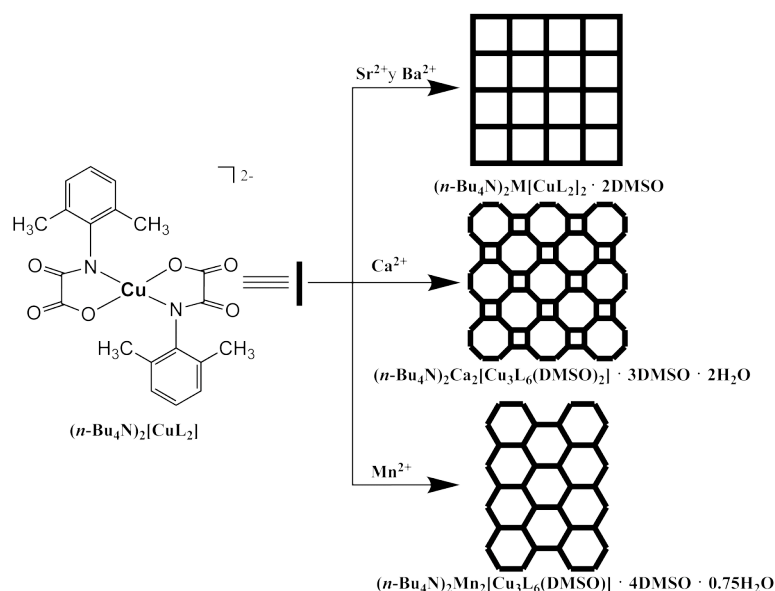
Esquema II.2. Estrategia de diseño de los PCPs 2D y 3D con ligandos puente oxamato. (a) Complejo precursor de cobre(II) $[\text{CuL}_2]^{2-}$. (b), (c) y (d) Estructuras postuladas para los PCPs 2D y 3D resultantes con arquitecturas hexagonal, decagonal quiral y decagonal aquiral, respectivamente. Las aristas compartidas representan al complejo mononuclear de cobre(II) $[\text{CuL}_2]^{2-}$ y los cationes tris(quelados) M^{II} de diferente quiralidad se representan como octaedros en trazo continuo ($\Delta\text{-M}^{\text{II}}$) y discontinuo ($\Lambda\text{-M}^{\text{II}}$).

El objetivo de este capítulo es por tanto la obtención de compuestos de alta dimensionalidad (2D/3D) utilizando para ello ligandos puente oxamato, que presenten nuevas e interesantes topologías y propiedades magnéticas. Este objetivo es doblemente interesante además, pues apenas existen ejemplos en la bibliografía de PCPs estructuralmente caracterizados con ligandos oxamato (ver Antecedentes y Objetivos).

II.A.2. Síntesis y Caracterización general.

Ligandos y compuestos precursores mononucleares de cobre(II). Los ligandos monooxamato así como los oxamatocomplejos mononucleares de Cu^{II} dianiónicos de fórmula $[\text{Cu}(\text{L})_2]^{2-}$ se sintetizaron tal y como se ha descrito en el capítulo I.

Polímeros de coordinación heterobimetálicos 2D. Los compuestos bidimensionales heterobimetálicos de fórmulas: $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{M}[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2(\text{DMSO})_n]_2 \cdot m\text{DMSO}$ [$\text{M} = \text{Ba}$ (9) y Sr (10)] y $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{M}_2[\text{Cu}_3(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_6(\text{DMSO})_n] \cdot m\text{DMSO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Ca}$ (10) y Mn (11)] (Tabla II.1) se sintetizaron utilizando la sal de tetrabutilamonio del oxamatocomplejo mononuclear de cobre(II) $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2]$ como ligando frente a las sales de nitrato o cloruro de los correspondientes metales divalentes $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$ o $[\text{M}(\text{Cl})_2]$ a 70 °C en dimetilsulfóxido utilizando un exceso del precursor de cobre (5:1) para evitar la formación del polímero 1D. Los PCPs sintetizados cristalizaron y sus estructuras fueron resueltas mediante difracción con radiación sincrotrón, tras dejar varios días a temperatura ambiente (Esquema II.3).



Esquema II.3. Síntesis de PCPs bidimensionales $\text{M}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ y Mn).

Tabla II.1. Compuestos bidimensionales heterobimetálicos de fórmulas $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{M}[\text{Cu}(2,6\text{-Me}_2\text{pa})_2(\text{DMSO})_n]_2 \cdot m\text{DMSO}$ [$\text{M} = \text{Ba}$ (**9**) y Sr (**10**)] y $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{M}_2[\text{Cu}_3(2,6\text{-Me}_2\text{pa})_6(\text{DMSO})_n] \cdot m\text{DMSO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Ca}$ (**11**) y Mn (**12**)].

Complejo	L	M	m	n	x
9	2,6-Me ₂ pa	Ba ^{II}	0	2	-
10	2,6-Me ₂ pa	Sr ^{II}	0	2	-
11	2,6-Me ₂ pa	Ca ^{II}	2	3	0
12	2,6-Me ₂ pa	Mn ^{II}	4	1	0.75

Polímeros de coordinación heterobimetálicos 3D. Al utilizar el precursor de cobre(II) con el ligando puente 2,6-Et₂pa en lugar del ligando 2,6-Me₂pa, se obtuvieron resultados muy diferentes a los observados anteriormente. Así pues, se obtuvo un compuesto tridimensional mediante reacción de la sal de tetrabutylamonio del oxamatocomplejo mononuclear de cobre(II) $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(2,6\text{-Et}_2\text{pa})_2]$, con la sal de nitrato de manganeso(II), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a 70 °C en dimetilsulfóxido, de nuevo utilizando un exceso del precursor de cobre (5:1) (Esquema II.4).

El PCP tridimensional de fórmula $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4\text{Mn}_4[\text{CuL}_2]_6 \cdot 0.5\text{DMSO} \cdot 4.69\text{H}_2\text{O}$ (**13**), cristalizó tras dejar evaporar a temperatura ambiente, durante 1 semana la disolución formada. Su estructura cristalina fue obtenida mediante difracción con radiación sincrotrón en el ESRF (Grenoble).

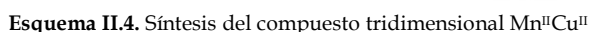


Tabla II.2. Datos químico-físicos^[a] de los compuestos de alta dimensionalidad heterobimetálicos.

[a] Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis. [b] En KBr. [c] Relación obtenida mediante microscopía electrónica de barrido.

II.A.3. Descripción de las estructuras.

Polímeros de coordinación heterobimetálicos 2D.

$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ba}[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2]_2 \cdot 2\text{DMSO}$ (**9**) y $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Sr}[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2]_2 \cdot 2\text{DMSO}$ (**10**). Los compuestos **9** y **10** son isoestructurales y cristalizan en el grupo espacial centrosimétrico *Pbca*.

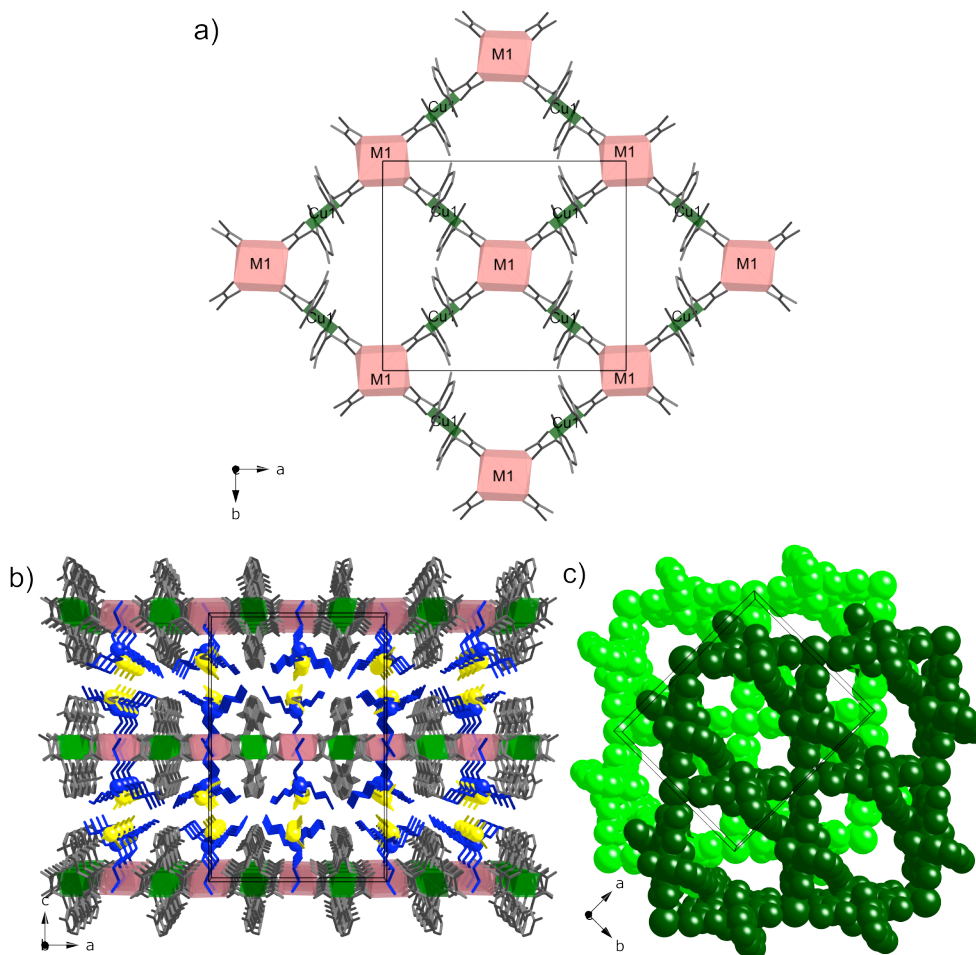


Figura II.19. (a) Vista en perspectiva de la red aniónica de los PCPs **9** y **10** en el plano *ab*. (b) Vista del empaquetamiento cristalino de **9** y **10** a lo largo del eje *b* mostrando los poros ocupados por los cationes $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ y las moléculas de dimetilsulfóxido de cristalización. (c) Vista del empaquetamiento cristalino de **9** y **10** a lo largo del eje *c* (los planos adyacentes están representados en color verde oscuro y claro).

Su estructura consiste en planos MCu^{II}_2 [$\text{M} = \text{Ba}$ (**9**) y Sr (**10**)] con ligandos puente oxamato con una topología de red $(4^4 \cdot 6^2)$ creciendo en el plano *ab* (Figura II.19), cationes $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ y moléculas de dimetilsulfóxido de cristalización. En cada plano, las entidades mononucleares bis(oxamato)cuprato, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2]^{2-}$, actúan como ligandos bisdidentados frente a los iones bario(II) (**9**) y estroncio(II) (**10**) por medio de los átomos de oxígeno carbonilo de los grupos oxamato (Figura

II.19a). La separación $M \cdots Cu$ a través del puente oxamato varía en el intervalo 6.079–6.131(2) Å (9) y 5.954–5.982(3) Å (10).

Los átomos de cobre presentan un entorno de coordinación cuadrado, con dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los dos ligandos oxamato en conformación *trans* [Cu–N = 1.941(3)–1.945(4) Å (9) y 1.957–1.959(2) Å (10) y Cu–O = 1.944–1.945(3) Å (9) y 1.941–1.953(17) Å (10)]. Los átomos metálicos (M = Sr^{II} y Ba^{II}) poseen un entorno de coordinación octacoordinado, con ocho átomos de oxígeno carbonilo pertenecientes a cuatro ligandos oxamato [M–O = 2.742–2.790(3) Å (9) y 2.582–2.652(18) Å (10)].

El anillo aromático es prácticamente perpendicular al grupo oxamato [los valores del ángulo de torsión alrededor del enlace N(amida)–C(fenilo) son 74.594–78.682(5)° (9) y 69.449–77.444(7)° (10)], lo que minimiza las interacciones entre los átomos metálicos de planos vecinos (Figura II.19b).

La estructura es de tipo “rejilla” (“grid”) formando una serie de huecos cuadrados. Los átomos de cobre(II) se sitúan en la mitad de los ejes de cada cuadrado, mientras que los átomos metálicos (M = Sr^{II} y Ba^{II}) se encuentran en los vértices de los mismos. Los valores de los ángulos cobre(II)-metal(II)-cobre(II) son 81.398–98.602(5)° (9) y 84.055–95.945(7)° (10), lo que se desvía ligeramente de los 90° esperados para una geometría cuadrada ideal.

En el empaquetamiento cristalino de 9 y 10, los planos cuadrados aniónicos adyacentes $M^II Cu^II_2$ [M = Ba (9) y Sr (10)] no se encuentran eclipsados sino que están ligeramente desplazados a lo largo de la dirección [100], hecho que lleva a un empaquetamiento de tipo ABAB a lo largo del eje *c* (Figuras II.19c). Además, los anillos aromáticos están orientados hacia el interior de los canales, lo que disminuye aun más el espacio efectivo entre ellos. Por su parte los cationes *n*-Bu₄N⁺ y las moléculas de dimetilsulfóxido de cristalización se sitúan entre los planos.

$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ca}_2[\text{Cu}_3(2,6\text{-Me}_2\text{pa})_6(\text{DMSO})_2] \cdot 3\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11). El compuesto 11 cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico $P2_1/c$.

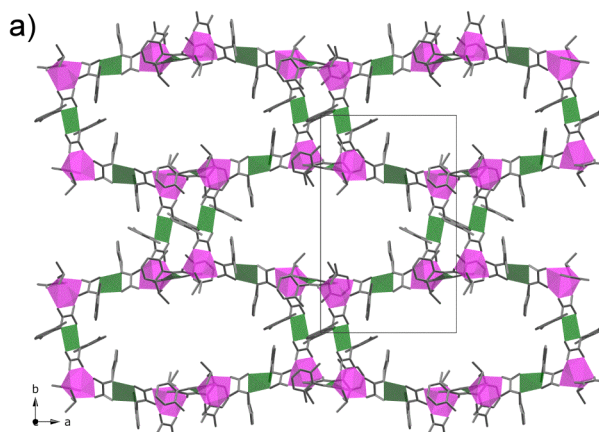


Figura II.20. (a) Vista en perspectiva de la red aniónica del PCP 11 en el plano *ab*.

Su estructura consiste en planos corrugados $\text{Ca}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_3$ con puente oxamato en el plano *ab* con una topología de red $(4 \cdot 8^2)$ (Figura II.20), cationes $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ y moléculas de dimetilsulfóxido de cristalización. Las unidades mononucleares bis(oxamato)cuprato, $[\text{Cu}^{\text{II}}(2,6\text{-Me}_2\text{pa})_2]^{2-}$, actúan como ligandos bisdidentados frente a los iones calcio(II) por medio de los átomos de oxígeno carbonilo de los grupos oxamato (Figuras II.20a). La separación $\text{Ca} \cdots \text{Cu}$ a lo largo del puente oxamato oscila en el intervalo 5.637–5.683(3) Å.

Los átomos de cobre presentan un entorno de coordinación cuadrado, formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los dos ligandos oxamato en conformación *trans* [$\text{Cu-N} = 1.927(5)\text{--}1.947(4)$ Å y $\text{Cu-O} = 1.930\text{--}1.960(4)$ Å]. Los átomos de Ca^{II} poseen un entorno de coordinación heptacoordinado con una geometría bipirámide pentagonal distorsionada, formado por seis átomos de oxígeno carbonilo pertenecientes a tres ligandos oxamato y un átomo de oxígeno de dimetilsulfóxido [$\text{M-O} = 2.336\text{--}2.444(3)$ Å].

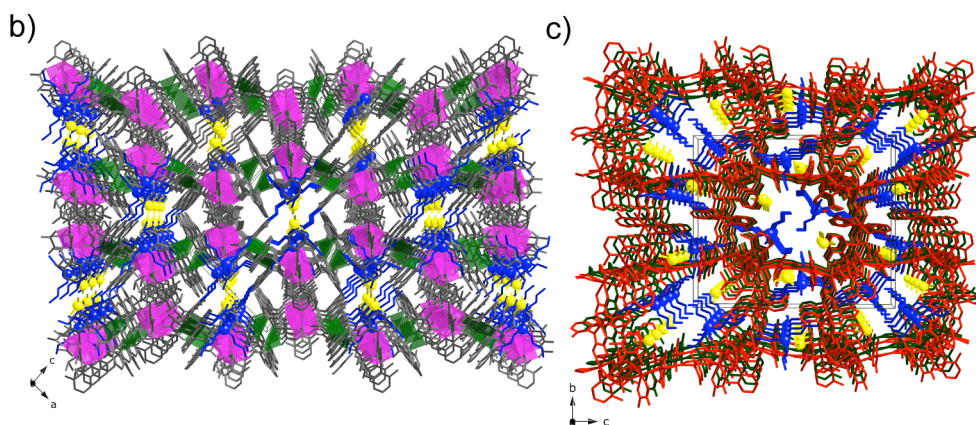


Figura II.21. (b) Vista del empaquetamiento cristalino de **11** a lo largo del eje *b* mostrando los poros ocupados por los cationes $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ y las moléculas de dimetilsulfóxido de cristalización. (c) Vista del empaquetamiento cristalino de **11** a lo largo del eje *a*.

Los planos se encuentran eclipsados a lo largo de la dirección [100], formándose una serie de canales cuadrados y octogonales de dimensiones 1.1 x 1.3 y 1.3 x 3.2 nm, respectivamente. Estos canales se encuentran ocupados por los cationes $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ y las moléculas de dimetilsulfóxido de cristalización (Figuras II.21b). En dichos canales los átomos de cobre(II) se sitúan en el medio de las aristas de los cuadrados y los octógonos, mientras que los átomos de calcio(II) ocupan los vértices de éstos. El hecho que se adopte esta estructura de baja simetría con canales cuadrados y octogonales para este PCP (Figuras II.21c), en lugar de la estructura hexagonal de mayor simetría se debe sin duda al carácter heptacoordinado de los átomos de calcio(II). Así, la coordinación de una molécula de dimetilsulfóxido crea una distorsión bastante importante en los átomos de calcio tris(quelados) que lleva a que el ángulo entre cobre(II)-calcio(II)-cobre(II) [$\text{Cu-Ca-Cu} = 88.629(18)\text{--}135.31(19)^\circ$] *intramolecular* sea bastante diferente del esperado para un plano hexagonal (120°), y sea cercano al esperado para un plano con canales cuadrados (90°) y octogonales (135°).

(*n*-Bu₄N)₂Mn₂[Cu₃(2,6-Me₂pa)₆(DMSO)] · 4DMSO · 0.75H₂O (**12**). El compuesto **12** cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico *P*-1. Su estructura consiste en planos hexagonales bimetalicos Mn^{II}₂Cu^{II}₃ con puente oxamato en el plano *ab*, con una topología de red (6³) (Figura II.22). Entre los diferentes planos se intercalan capas de cationes *n*-Bu₄N⁺ y moléculas de agua y dimetilsulfóxido de cristalización y/o coordinación. Dentro de cada plano hexagonal Mn^{II}₂Cu^{II}₃ las seis entidades mononucleares bis(oxamato)cuprato, [Cu^{II}(2,6-Me₂pa)₂]²⁻, cristalográficamente independientes actúan como ligandos bisdidentados frente a los iones manganeso(II) a través de los átomos de oxígeno carbonilo de los grupos oxamato (Figuras II.22a). Así, de los seis átomos de cobre(II), cristalográficamente independientes en la celda unidad [Cu(1), Cu(2), Cu(3), Cu(4), Cu(5) y Cu(6)], dos de ellos [Cu(1) y Cu(4)] presentan un entorno de coordinación de pirámide cuadrada. Mientras que los otros cuatro [Cu(2), Cu(3), Cu(5) y Cu(6)] presentan un entorno de coordinación cuadrado. De este modo, el entorno de coordinación para todos los átomos de cobre(II) esta formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los dos ligandos oxamato en conformación *trans* [Cu-N = 1.921(6)-1.974(7) Å y Cu-O = 1.937-1.967(6) Å] en el plano basal y una molécula de dimetilsulfóxido coordinada en la posición apical [Cu(1)-O(DMSO) = 2.31(4)-2.345(7) Å] solamente en los Cu(1) y Cu(4). Los iones manganeso(II) poseen un entorno de coordinación octaédrico distorsionado trigonalmente, con seis átomos de oxígeno carbonilo de tres ligandos oxamato [Mn-O = 2.127(5)-2.205(6) Å], de tal manera que cada átomo de Mn^{II} esta rodeado de tres átomos de Cu^{II} y cada átomo de Cu^{II} por dos de Mn^{II}; siendo el valor del ángulo de torsión trigonal (τ) de 51.9-56.8(3)°.

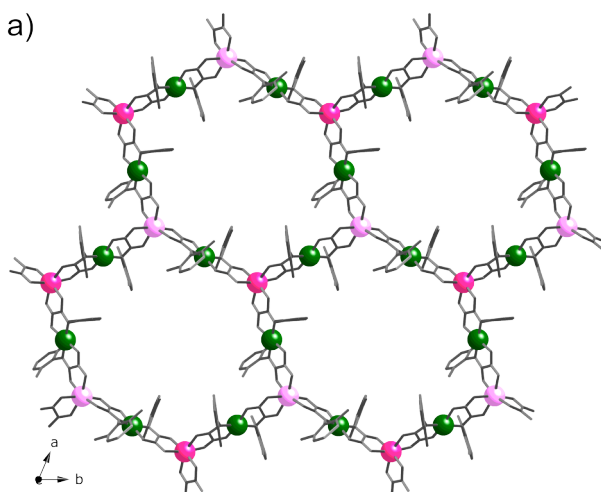


Figura II.22. (a) Vista en perspectiva de la red aniónica del PCP **12** en el plano *ab*.

La estructura de **12**, puede describirse alternativamente como una serie de cadenas paralelas cobre(II)-manganeso(II) con puentes oxamato que se extienden en la dirección [010], con alternancia en la quiralidad de los átomos manganeso(II) (*Δ* y *Λ*). Dichas cadenas están conectadas por medio de los oxamatocomplejos de cobre(II) que actúan a modo de ligandos puente bisdidentados entre los átomos de

manganeso(II) de quiralidad opuesta de una y otra cadena, dando como resultado una red hexagonal con una topología de tipo 6^3 (Figura II.22a). Los valores de las distancias “intracadena” entre centros metálicos $\text{Mn} \cdots \text{Cu}$ varían en el intervalo 5.3554(17)–5.3986(18) Å, siendo similares a los observados para las distancias “intercadena” $\text{Mn} \cdots \text{Cu}$, las cuales varían entre 5.3771(17)–5.4118(18) Å.

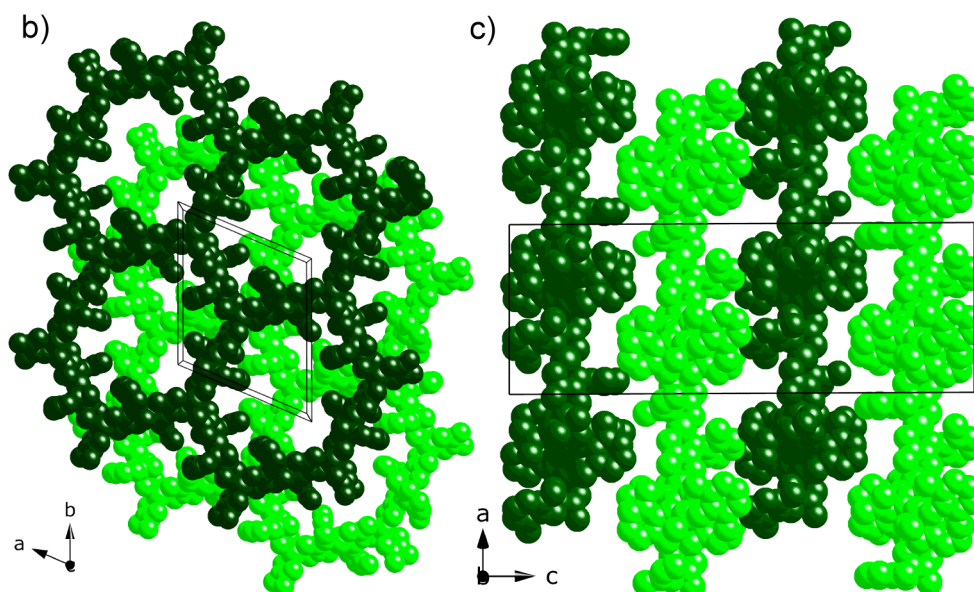


Figura II.23. (b) Vista del empaquetamiento cristalino de **12** a lo largo del eje c (los planos adyacentes están representados en color verde oscuro y claro). (c) Vista del empaquetamiento cristalino de **12** a lo largo del eje b , mostrando la ocupación de los poros de la estructura por los cationes $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ y moléculas de agua y dimetilsulfóxido de cristalización.

Los planos hexagonales, $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_3$, no se encuentran eclipsados sino desplazados a lo largo de la dirección $[100]$ dando como resultado un empaquetamiento de tipo $ABAB$ de los planos a lo largo del eje c (Figura II.23b). Esta situación permite una distribución bimodal del tamaño de los poros entre las capas a lo largo del eje c , siendo unos más estrechos y otros más anchos, en estos últimos es donde se alojan los cationes $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ y las moléculas de agua y dimetilsulfóxido de cristalización y/o coordinación (Figura II.23c). La distancia $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ dentro de cada plano hexagonal es 10.726(3)–10.803(2) Å, comparable con la distancia $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ más corta entre planos, 10.477(3) Å.

Polímeros de coordinación heterobimetálicos 3D.

$(n\text{-Bu}_4\text{N})_4\text{Mn}_4[\text{Cu}(2,6\text{-Et}_2\text{pa})_2]_6 \cdot 0.5\text{DMSO} \cdot 4.69\text{H}_2\text{O}$ (**13**). El compuesto **13** cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico $C2/c$. Su estructura consiste en una red aniónica 3D $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_3$ con puente oxamato con una topología de red (10^3) (Figura II.24), cationes $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ y moléculas de agua y dimetilsulfóxido de cristalización. En este compuesto, las tres entidades mononucleares bis(oxamato)cuprato, $[\text{Cu}^{\text{II}}(2,6\text{-Et}_2\text{pa})_2]^{2-}$, cristalográficamente independientes, actúan como ligandos bisdidentados frente a los iones manganeso(II) a través de los átomos de oxígeno carbonilo de los grupos oxamato (Figuras II.24).

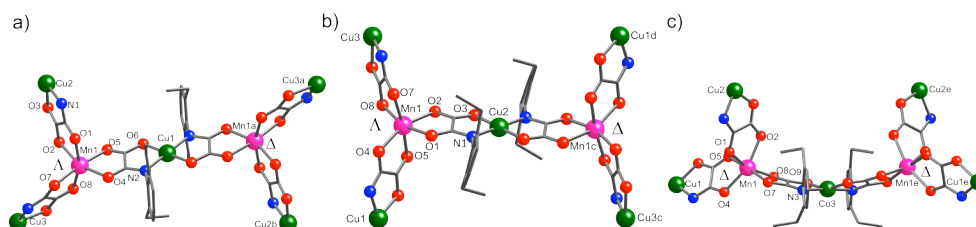


Figura II.24. (a), (b) y (c) Vista en perspectiva de tres fragmentos de **13**, donde se ilustra la conectividad de los tres átomos de cobre(II) cristalográficamente independientes, con la notación de los átomos (códigos de simetría: a = $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; b = $x-1/2, y-1/2, z$; c = $-x+1/2, -y+1, -z+1$; d = $x+1/2, y+1/2, z$; e = $-x+1, y, -z+1/2$).

Existen tres átomos de cobre(II) cristalográficamente independientes en la celda unidad [Cu(1), Cu(2) y Cu(3)]. Así, mientras que dos de ellos [Cu(1) y Cu(2)] presentan un entorno de coordinación cuadrado, con dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los dos ligandos oxamato en conformación *trans* [Cu–N = 1.939–1.987(6) Å y Cu–O = 1.939–1.987(6) Å], el tercero [Cu(3)] muestra una gran desviación respecto al plano basal N₂O₂, lo que genera una distorsión tetraédrica considerable de dicho plano, siendo el ángulo diedro entre los planos N(3)–Cu(3)–O(9) y N(3a)–Cu(3)–O(9a) de 21.9(4)°. Por su parte, los átomos de manganeso(II) poseen un entorno de coordinación octaédrico distorsionado trigonalmente, con seis átomos de oxígeno carbonilo de tres ligandos oxamato [Mn–O = 2.145–2.210(6) Å], con un valor del ángulo de torsión trigonal (τ) de 54.0(3)°.

Dentro de cada red decagonal Mn^{II}₂Cu^{II}₃, la quiralidad de los átomos vecinos de manganeso(II) sigue la secuencia “ $\Delta\Delta\Delta\Delta$ ”. Esto implica la existencia de dos tipos diferentes de unidades [Cu^{II}(2,6-Et₂pa)₂]²⁻ actuando como ligandos bisdientados. Por un lado, los átomos Cu(3) conectan los centros Mn^{II} de la misma quiralidad (Δ -Mn- Δ -Mn y Λ -Mn- Λ -Mn, Figura II.25), mientras que por otro, los átomos Cu(1) y Cu(2) unen los centros Mn^{II} de quiralidad opuesta (Δ -Mn- Λ -Mn). De este modo, se obtiene al final una red 3D racémica, similar a la que se había predicho (ver antecedentes, Esquema II.2).

El empaquetamiento de **13** puede describirse como una serie de cadenas paralelas cobre(II)-manganeso(II) con puente oxamato que se extienden en la dirección [10-1], con una secuencia en la quiralidad de los átomos manganeso(II) de tipo $\Delta\Delta\Delta\Delta$. Las cadenas adyacentes mesohelicoidales de quiralidad opuesta (*P* y *M*) están *interconectadas* a través de los oxamatocomplejos de cobre(II) que actúan como ligandos puente bisdientados entre los átomos de manganeso(II) de quiralidad opuesta, dando como resultado una red decagonal aquiral con una topología 10³ (Figura II.25b). Los valores de las distancias *intracadena* entre centros metálicos [Mn(1)··Cu(1) = 5.4007(19) Å y Mn(1)··Cu(3) = 5.323(2) Å] son similares a los observados para las distancias *intercadena* entre los mismos centros metálicos [Mn(1)··Cu(2) = 5.3898(17) Å]. Así pues, esta situación da lugar a la formación de grandes canales a lo largo del eje *c*, que están ocupados por cationes *n*-Bu₄N⁺ y moléculas de agua y dimetilsulfóxido de cristalización (Figura II.25c).

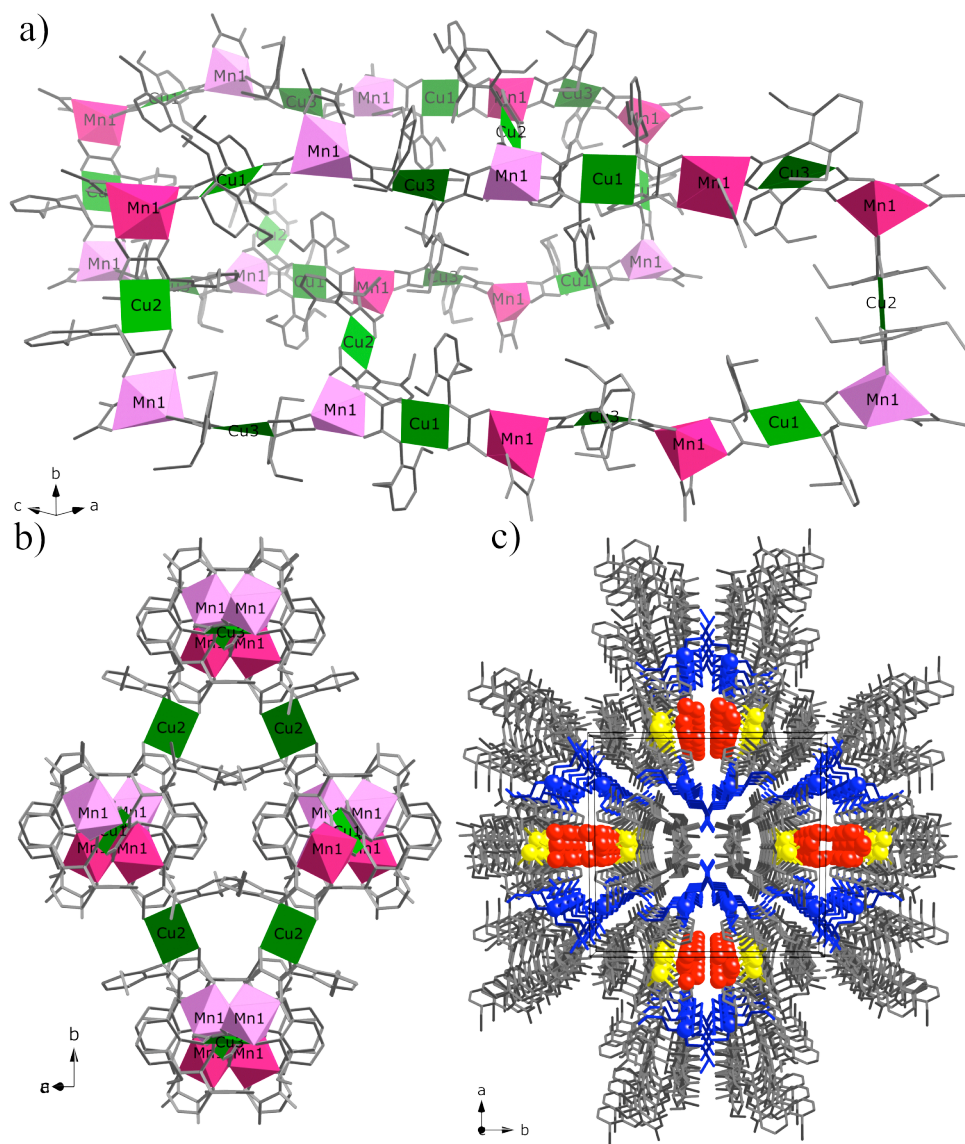


Figura II.25. (a) y (b) Vista en perspectiva de un fragmento de la red aniónica 3D de **13** con la notación de los átomos. (c) Vista del empaquetamiento cristalino de **13** a lo largo del eje *c*, mostrando la ocupación de los poros de la estructura por los cationes *n*-Bu₄N⁺ y moléculas de agua y dimetilsulfóxido de cristalización.

II.A.4. Propiedades de Adsorción de gases.

Con el fin de caracterizar las propiedades de adsorción, que confirmen el carácter poroso de los compuestos anteriormente descritos, se llevaron a cabo experimentos de adsorción de gases. Como se ha comentado en la descripción estructural, debido al empaquetamiento cristalino de estos polímeros de coordinación y a la presencia de los cationes *n*-Bu₄N⁺, el tamaño de poro existente

en estas familias de compuestos es muy pequeño y en algunos casos prácticamente inexistente. Si bien al desolvatarlos se crean centros metálicos insaturados y poros donde las moléculas de gas podrían alojarse, dando lugar a compuestos microporosos.

Así pues, partiendo del conocimiento del empaquetamiento cristalino de estos compuestos se descartó el uso de N_2 como gas para caracterizar las propiedades de adsorción debido a su tamaño y a su moderada capacidad de interacción. Como consecuencia, para caracterizar las propiedades de adsorción de **9**, **10**, **11** y **13** se llevaron a cabo estudios de adsorción de CO_2 a bajas presiones (hasta 1 atmósfera de presión) a 273 K (Figuras II.26 y II.27).

En las Figuras II.26 y II.27 se muestran las representaciones gráficas del volumen de gas adsorbido por gramo de muestra frente a la presión relativa de gas. Si bien las cantidades de CO_2 adsorbido no son muy elevadas, se observa un valor moderado, completando uno de los objetivos principales de este capítulo de tesis, que es la obtención de polímeros de coordinación porosos usando ligandos oxamato.

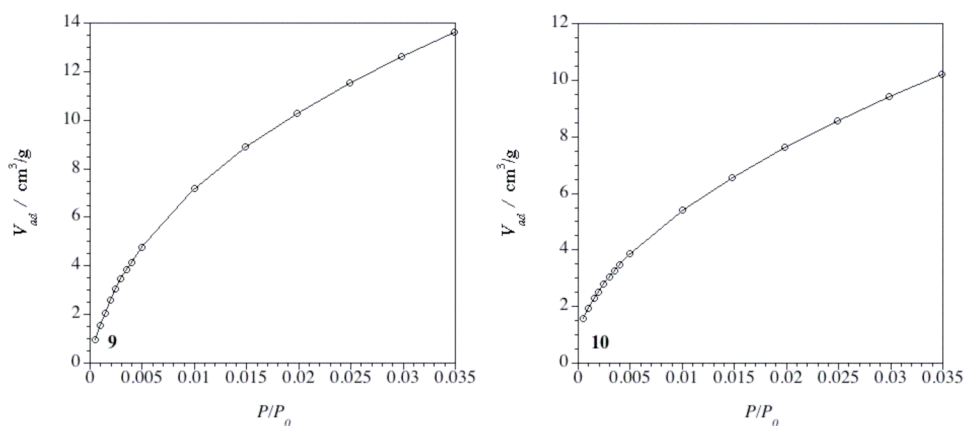


Figura II.26. Representación gráfica de las isothermas de adsorción a baja presión de CO_2 a 273K de las muestras **9** y **10**.

Una vez realizados los experimentos a baja presión, se llevarón a cabo experimentos de adsorción a alta presión (Figura II.28) a 273 K con CO_2 y con CH_4 de los compuestos **9**, **10**, y **11**, con la intención de conocer el volumen de gas que podían adsorber estos compuestos y si podía existir algún tipo de selectividad en el gas adsorbido, aprovechándonos de su pequeño tamaño de poro.

Como se puede observar en las representaciones gráficas del volumen de gas adsorbido por gramo de muestra frente a la presión de gas dosificado, los compuestos **9** y **10** poseen prácticamente la misma capacidad de adsorción de CO_2 lo cual esta en consonancia con el hecho de que ambos poseen la misma topología estructural. Además, cabe destacar el hecho que en estas dos muestras sea en las

que mayor cantidad de CO_2 se adsorbe a pesar de que los canales sean más intrincados que en **11**. Además posiblemente debido a la forma de los canales, en **9** y **10** se observa una adsorción prácticamente nula de CH_4 , siendo menor para la muestra **9** formada con Ba que para la muestra **10** formada con Sr, lo cual también está en consonancia con el radio atómico de estos metales, ya que en principio cabría esperar que a menor tamaño del metal más espacio existiría en los poros para adsorber moléculas de gas.

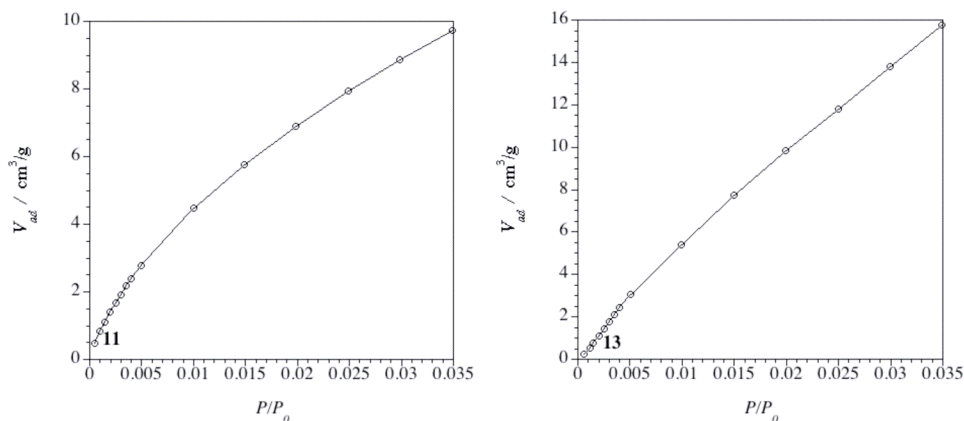


Figura II.27. Representación gráfica de las isothermas de adsorción a baja presión de CO_2 a 273K de las muestras **11** y **13**.

Así pues, analizando y comparando las isothermas de adsorción de CO_2 y de CH_4 podemos decir que las muestras **9** y **10** muestran un gran potencial para posibles aplicaciones futuras en sistemas de purificación de gases debido a la gran selectividad observada. No obstante, para tener una visión más real del sistema haría falta realizar experimentos de separación de gases en continuo, también conocidos como “breakthrough”, donde se podría estudiar si en mezclas de gases presentarían la misma selectividad.

De este modo, tanto los experimentos de “breakthrough” de las muestras **9** y **10**, como las isothermas de adsorción de **12** a baja y alta presión y la de **13** a alta presión se medirán en un futuro cuando se disponga del equipo necesario y/o de la cantidad de muestra suficiente para poder llevar a cabo las medidas de adsorción de gases.

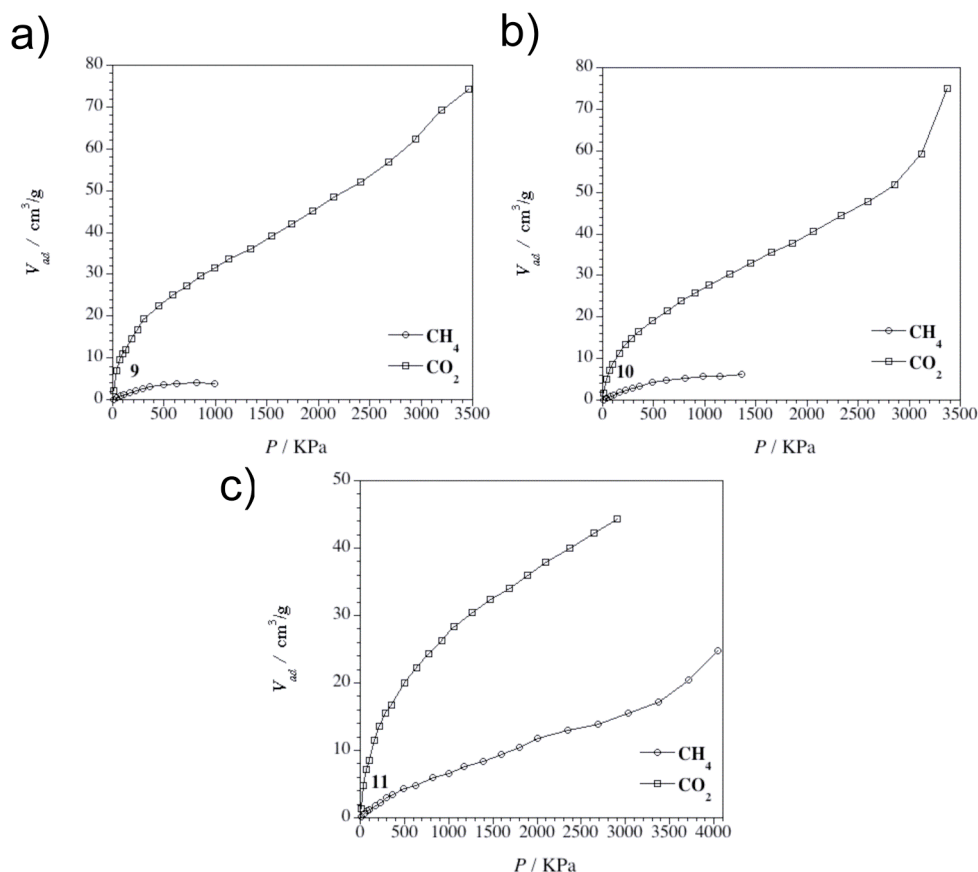


Figura II.28. Representación gráfica donde se comparan las isotermas de adsorción a alta presión de CO_2 y CH_4 a 273K de las muestras **9**, **10** y **11**.

II.A.5. Propiedades Magnéticas.

Compuestos bidimensionales cobre(II)-M(II) ($M = \text{Ca}$, Sr y Ba).

La representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T para los planos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{M}[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2(\text{DMSO})_n]_2 \cdot m\text{DMSO}$ [$M = \text{Ba}$ (**9**) y Sr (**10**)] y $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Ca}_2[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2(\text{DMSO})_3]_3 \cdot 2\text{DMSO}$ (**11**) [siendo χ_M la susceptibilidad molar magnética por unidad $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Ba}^{\text{II}}$ (**9**), $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Sr}^{\text{II}}$ (**10**) y $\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Ca}^{\text{II}}_2$ (**11**), respectivamente] se muestra en la Figura II.29. Como se puede observar los tres compuestos presentan un comportamiento magnético que se ajusta a una ley de Curie, típica de compuestos de cobre(II) donde sus átomos están aislados magnéticamente. Los valores de $\chi_M T$ a temperatura ambiente son: 0.79 (**9**), 0.80 (**10**) y 1.19 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ (**11**). Estos valores se ajustan bien con los esperados para la suma de las contribuciones de dos (**9** y **10**) y tres (**11**) iones Cu^{II} cuadrados ($\chi_M T = 0.40 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ con $S_{\text{Cu}} = 1/2$ y $g = 2.10$).

Al enfriar, $\chi_M T$ permanece prácticamente constante disminuyendo de manera muy lenta hasta 20 (**9**), 9.5 (**10**) y 10 K (**11**), como consecuencia de las débiles

interacciones dentro del plano entre los iones Cu^{II} a través de los átomos diamagnéticos M^{II} y/o por las interacciones antiferromagnéticas entre los diferentes planos.

Los datos de la susceptibilidad magnética de **9-11** fueron interpretados cuantitativamente usando la ley de Curie-Weiss (ec. 24) en el rango de temperaturas 2-300 K con un $S_{\text{Cu}} = 1/2$:

$$\chi_M = [(N\beta^2 g_{\text{Cu}}^2)(S(S+1))]/[3k(T-\Theta)] \quad (24)$$

donde Θ es el factor de Weiss y g_{Cu} el factor de Landé del átomo de Cu^{II} . El ajuste de los datos magnéticos de todos los planos mediante dicho modelo, nos proporciona los valores de Θ y g_{Cu} para los planos estudiados: $\Theta = -3.87$ (**9**), -1.15 (**10**) y -2.45 K (**11**) y $g_{\text{Cu}} = 2.07$ (**9** y **10**) y 2.08 (**11**).

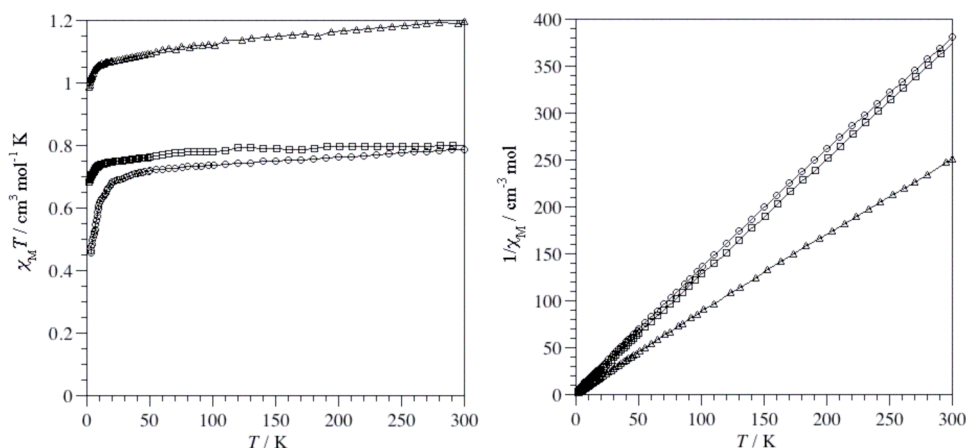


Figura II.29. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T de **9** (\circ), **10** (\square) y **11** (Δ) (izquierda). Representación gráfica de $1/\chi_M$ frente a T de **9** (\square), **10** (\circ) y **11** (Δ). El trazo continuo representa el mejor ajuste de los datos a la ley de Curie-Weiss.

Compuesto bidimensional y tridimensional cobre(II)-manganeso(II).

La representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T para los PCPs ($n\text{-Bu}_4\text{N}$)₂Mn₂[Cu₃(2,6-Me₂pa)₆(DMSO)] · 4DMSO · 0.75H₂O (**12**) y ($n\text{-Bu}_4\text{N}$)₄Mn₄[Cu(2,6-Et₂pa)₂]₆ · 0.5DMSO · 4.69H₂O (**13**) (siendo χ_M la susceptibilidad magnética molar por unidad Mn^{II}₂Cu^{II}₃ y T la temperatura) se muestra en la Figura II.30. Los valores de $\chi_M T$ a temperatura ambiente, son de 8.02 (**12**) y 7.72 cm³ mol⁻¹ K (**13**), siendo más bajos de lo esperado para la suma de las contribuciones de tres iones Cu^{II} cuadrados ($\chi_M T = 0.40$ cm³ mol⁻¹ K con $S_{\text{Cu}} = 1/2$ y $g = 2.10$) y dos iones Mn^{II} octaédricos de espín alto ($\chi_M T = 4.37$ cm³ mol⁻¹ K con $S_{\text{Mn}} = 5/2$ y $g = 2.00$) aislados magnéticamente (ec. 14). Esto es debido al acoplamiento antiferromagnético *intraplano* entre los iones Cu^{II} y Mn^{II} a través del puente oxamato.⁵⁷

Al disminuir la temperatura, $\chi_M T$ decrece presentando mínimos a 125 (**12**) y 130 K (**13**). La presencia de estos mínimos es característica de un compuesto ferrimagnético. Al bajar más la temperatura, $\chi_M T$ aumenta rápidamente

alcanzando los valores de 1448 y 3325 cm³ mol⁻¹ K a 10 (**12**) y 16 K (**13**) bajo un campo aplicado de 100 G.

La representación gráfica de M frente a H a 2.0 K para los PCPs **12** y **13** (siendo M la magnetización por unidad Mn^{II}Cu^{II}₃ y H el campo magnético aplicado) se muestra en la Figura II.30. El valor de la magnetización de saturación M_S a 5.0 T de 6.72 (**12**) y 6.80 $N\beta$ (**13**) corresponde al de un estado $S = 7/2$ ($M_S = 6.85 N\beta$, con $g_{Mn} = 2.0$ y $g_{Cu} = 2.1$) (ec. 15) resultante del acoplamiento antiferromagnético entre dos iones Mn^{II} ($S = 5/2$) y tres iones Cu^{II} ($S = 1/2$). Es interesante destacar, que la curva de magnetización a 2.0 K muestra una saturación rápida para ambos compuestos, alcanzándose alrededor del 98% de la magnetización de saturación para campos de 500 (**12**) y 1000 G (**13**). Este hecho revela una correlación muy fuerte a lo largo de la red 2D y 3D en **12** y **13**, respectivamente, favoreciendo el alineamiento antiparalelo de los espines de los iones Cu^{II} y Mn^{II}.

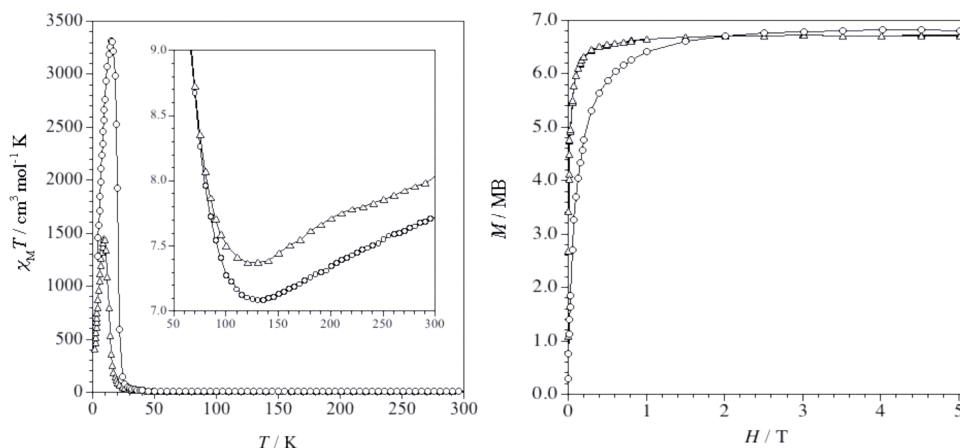


Figura II.30. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T (izquierda) y de M frente a H (derecha) de los compuestos **12** (Δ) y **13** (\circ).

En la Figura II.31 se representa M frente a T para ambos PCPs. Al enfriar bajo un campo aplicado de 100 G, se observa un incremento bastante acusado de la magnetización por debajo de 15 (**12**) y 23 K (**13**), sugiriendo un orden ferro- y ferrimagnético, respectivamente. Estos ordenes magnéticos 3D se confirman mediante medidas de susceptibilidad de corriente alterna. En la Figura II.31 se representa χ_M'' frente a T , observándose claramente máximos de χ_M'' a 9 (**12**) y 19 K (**13**), cuya posición no depende de la frecuencia.

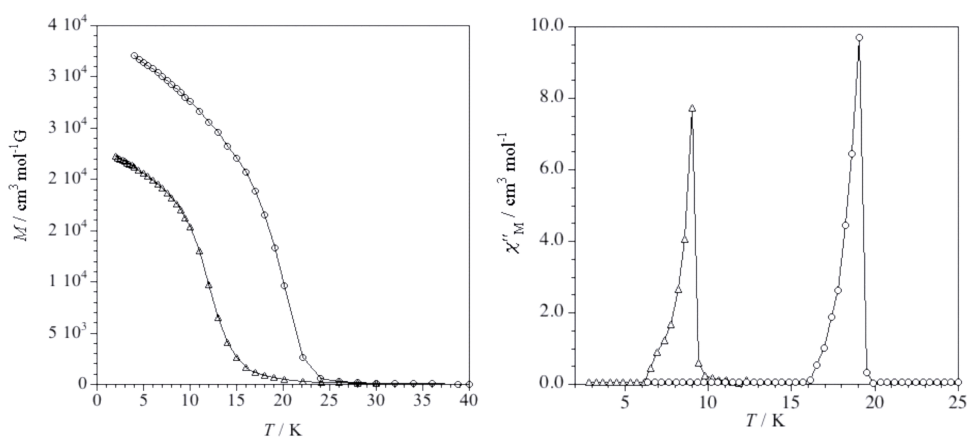


Figura II.31. Representación gráfica de M frente a T (izquierda) y de χ_M'' frente a T (derecha) de los compuestos **12** (Δ) y **13** (\circ).

II.A.6. Conclusiones.

La utilización de los complejos mononucleares bis(oxamato)cuprato(II) descritos, actuando como ligandos bisdientados frente a otros cationes metálicos divalentes, nos ha permitido obtener nuevas familias de PCPs con una gran variedad de arquitecturas diferentes. Además se ha podido estudiar la influencia de diversos factores, como el efecto del metal $M(\text{II})$ al que se coordinan los complejos mononucleares de cobre(II), la naturaleza de los mismos, etc, en la estructura y topología finalmente obtenida en los PCPs.

En primer lugar, se ha estudiado la influencia del radio atómico de los iones $M(\text{II})$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ y Mn) al que se coordina el complejo mononuclear de cobre(II) $[\text{Cu}(\text{2,6-Me}_2\text{pa})_2]^{2-}$. Ésto dió como resultado la obtención de cuatro nuevos PCPs 2D con tres estructuras diferentes. Cuando el catión metálico es el Ca^{II} , se obtiene un PCP 2D con una nueva estructura, de baja simetría, con canales cuadrados y octogonales, la cual difiere de la estructura hexagonal, de más alta simetría, que observamos en el caso del Mn^{II} . Ello se explica por el carácter heptacoordinado de los iones Ca^{II} , como consecuencia de la coordinación de una molécula de dimetilsulfóxido adicional además de los seis oxígenos carbonilo de tres ligandos oxamato. Al utilizar iones metálicos más voluminosos ($M = \text{Sr}$ y Ba), el índice de coordinación del centro metálico aumenta pasando de siete a ocho, obteniéndose PCPs 2D con canales cuadrados, de tipo “grid”. Se puede concluir que la versatilidad estructural observada es consecuencia de los diferentes tamaños de los centros $M(\text{II})$ usados para construir la red.

Se han estudiado las propiedades de adsorción de gases (CO_2 y CH_4) en los diferentes polímeros de coordinación sintetizados, observándose un carácter microporoso de los mismos. A pesar de que la cantidad de gas que adsorbe es

moderada, resulta muy prometedora la selectividad mostrada en la adsorción de CO₂ frente a CH₄.

Hemos analizado también la influencia del tamaño del ligando, y más en concreto el tamaño de los sustituyentes del ligando aromático en la dimensionalidad de los PCPs formados. De hecho, el uso de los complejos mononucleares de cobre(II) [CuL₂]²⁻ [L = *N*-2,6-dimetil-feniloxamato (2,6-Me₂pa) y *N*-2,6-dietil-feniloxamato (2,6-Et₂pa)] frente iones Mn^{II} proporciona dos PCPs muy diferentes, cambiando incluso la dimensionalidad. Así, obtenemos un PCP con la ya conocida estructura 2D hexagonal al utilizar como precursor el complejo [Cu^{II}(2,6-Me₂pa)₂]²⁻. Por otra parte, al emplear como precursor el complejo [Cu^{II}(2,6-Et₂pa)₂]²⁻, se obtiene un PCP 3D con una novedosa estructura decagonal. Este hecho, es atribuido a los mayores impedimentos estéricos que proporcionan los sustituyentes alquilo respecto a los metilo (ver sección estructural). Además, desde un punto de vista magnético, sus propiedades difieren drásticamente, ya que en **12** se observa un orden ferromagnético tridimensional como consecuencia de las débiles interacciones ferromagnéticas entre las capas hexagonales Mn^{II}₂Cu^{II}₃ ferrimagnéticas a *T*_C = 10 K. Mientras que en **13** el orden ferrimagnético a *T*_C = 20 K aparece como consecuencia de la naturaleza tridimensional de la red decagonal Mn^{II}₂Cu^{II}₃. De este modo se concluye que, al controlar el tamaño de los sustituyentes alquilo de los anillos aromáticos de los ligandos oxamato, se puede modificar la dimensionalidad de los PCPs formados y, por ende, las propiedades magnéticas de cada compuesto.

Actualmente, nuestros esfuerzos en este campo se centran en poder obtener nuevos PCPs substituyendo los iones metálicos usados (Sr^{II}, Ba^{II}, Ca^{II} y Mn^{II}) por otros iones con mayor espín y anisotropía magnética. En este sentido el empleo de elementos lantánidos resulta muy prometedor.

II.B. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN HETEROBIMETÁLICOS DE ALTA DIMENSIONALIDAD CON LIGANDOS PUENTE BIS-OXAMATO.

II.B.1. Antecedentes y Objetivos.

Tomando como base los resultados obtenidos por el grupo de investigación del profesor O. Kahn en la síntesis de polímeros de coordinación heterobimetálicos de alta dimensionalidad con ligandos puente oxamato, otros grupos han ido obteniendo en los años posteriores algunos resultados interesantes en este campo. Por ejemplo, el grupo del profesor Humberto Stumpf,⁵⁸ utilizando como precursor el complejo dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4+}$ como un ligando tetrakis(didentado) frente a iones cobalto(II), sintetizó un polímero de coordinación 2D heterobimetálico con puente oxamato de tipo “brick-wall” de fórmula $\text{Co}_2\text{Cu}_2(\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figura II.32) que puede describirse alternativamente como una serie de cadenas paralelas conectadas a través de las entidades $\text{Cu}_2(\text{mpba})_2^{4+}$.

Este polímero de coordinación 2D presenta propiedades magnéticas interesantes, que se pueden asemejar a las de una serie de cadenas ferrimagnéticas CuCo - interacción antiferromagnética a través de los puentes oxamato - acopladas ferromagnéticamente a través del doble puente *m*-fenileno. Ésto se confirma al representar gráficamente $\chi_M T$ frente a *T*, donde se aprecia el mínimo característico de un compuesto ferrimagnético. La curva de susceptibilidad presenta un máximo a 8 K, indicando un orden antiferromagnético debido a interacciones antiferromagnéticas entre planos. Además, el compuesto muestra un comportamiento metamagnético, teniendo que aplicar un campo magnético de 1200 Gauss para pasar de la fase antiferromagnética a la ferromagnética.

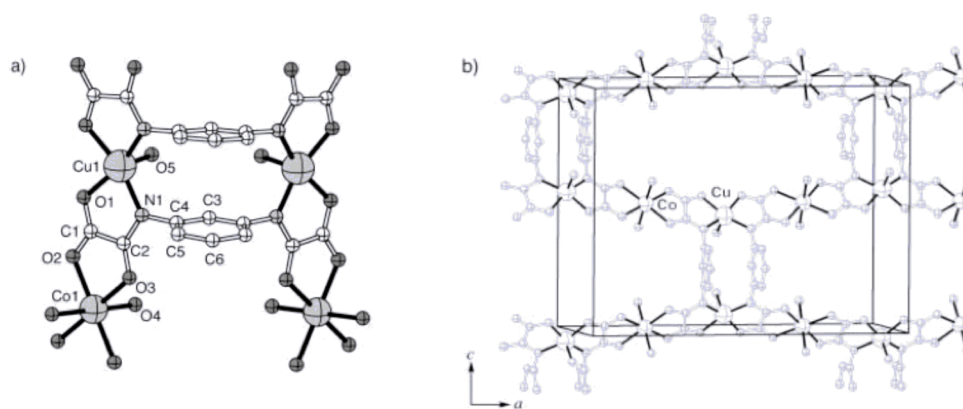


Figura II.32. (a) Unidad básica o “building block” cuya repetición da lugar al PC. (b) Plano tipo “brick-wall”.

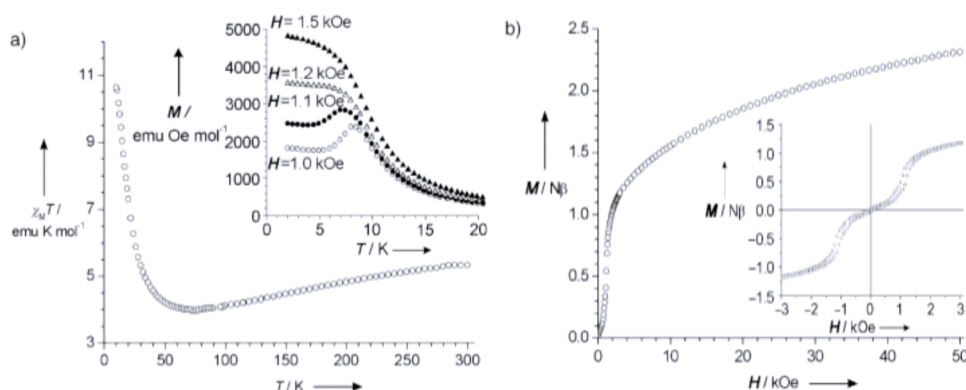


Figura II.33. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T , en el recuadro se muestra la representación gráfica de M frente a T (izquierda). Representaciones gráficas de la M frente a H a 2.0 K (derecha).

Con posterioridad a este trabajo, nuestro grupo de investigación siguiendo la estrategia anteriormente descrita del complejo como ligando, y utilizando una serie de complejos precursores dinucleares de níquel(II) y cobalto(II) $\{[M^{I_3}M^{II_2}L_3(H_2O)_6]_n^{5n-}; L = N,N'-1,3\text{-fenilenobis(oxamato)} (mpba); M = Ni \text{ y } Co; M^I = Li \text{ y } Na\}$ obtuvieron una familia de compuestos tridimensionales heterobimetálicos de fórmula general $[Mn^{II_3}M^{II_2}L_3(H_2O)_6]_n^{2n-}$.⁴⁰ Los complejos precursores de litio(I) y sodio(I) de fórmulas $Li_5[Li_3M_2(mpba)_3(H_2O)_6] \cdot nH_2O$ y $Na_8[M_2(mpba)_3(H_2O)_6] \cdot 31H_2O$ ($M = Ni \text{ y } Co$) presentan una estructura 3D con una topología hexagonal (6,4) (Figura II.34).

La arquitectura de estos polímeros de coordinación 3D resultó tremendamente novedosa e interesante. Así, el empaquetamiento cristalino de los dos compuestos isoestructurales consistía en planos hexagonales bimetalicos $Li_3M^{II_2}$ a puente oxamato en el plano ab . Estos planos se encontraban eclipsados y se interconectaban por medio de los metalocriptandos dinucleares $M_2(mpba)_3^{8-}$ ($M = Ni \text{ y } Co$) que hacían de pilares de la estructura hexagonal del modo en el que puede verse en la Figura II.34c.

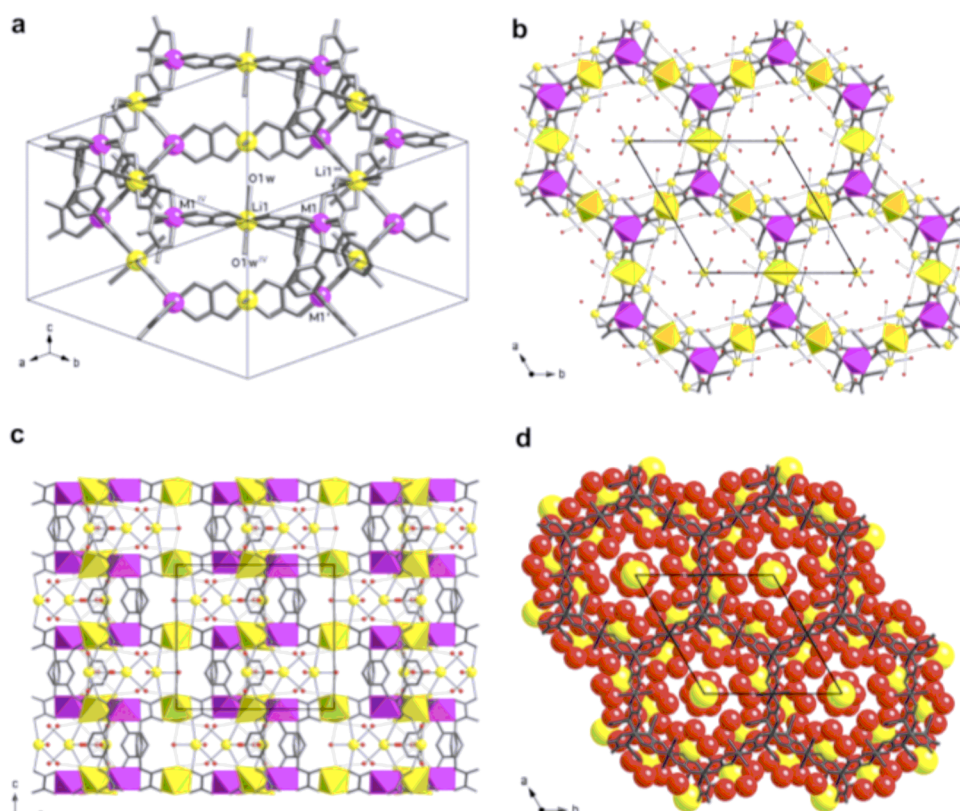


Figura II.34. (a) Vista de la celda unidad de los PCPs de formula general $\text{Li}_5[\text{Li}_3\text{M}_2(\text{mpba})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$. (b) y (c) Vista del empaquetamiento cristalino tridimensional tipo "honeycomb" a lo largo de los ejes c y b , respectivamente. (d) Perspectiva del empaquetamiento cristalino a lo largo del eje c , donde se muestran los poros del PCP llenos de agua y de los iones Li^+ solvatados.

Las propiedades magnéticas de estas familias de PCPs $\text{M}'_3\text{M}_2$ ($\text{M}' = \text{Li}^+$ y Mn^{II} y $\text{M} = \text{Ni}^{II}$ y Co^{II}) deben su interés a la naturaleza diamagnética o paramagnética de M' y a la anisotropía magnética de M . Así pues, como se observa en la Figura II.35 los compuestos $\text{Li}_5[\text{Li}_3\text{M}_2(\text{mpba})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_8[\text{M}_2(\text{mpba})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}$ y Co) se comportan como complejos dinucleares aislados con una moderada interacción ferromagnética entre los iones M^{II} ($\text{M} = \text{Ni}$ y Co) a través de los ligandos puente aromáticos *m*-fenilenobis(oxamato) (mecanismo de polarización de espín). Sin embargo, al sustituir los iones diamagnéticos Li^+ y Na^+ por iones paramagnéticos Mn^{II} para dar los polímeros de coordinación de fórmula $\text{Li}_2[\text{Mn}_3\text{M}_2(\text{mpba})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}$ y Co), se observó un orden ferromagnético tridimensional con una $T_C = 6.5$ K.

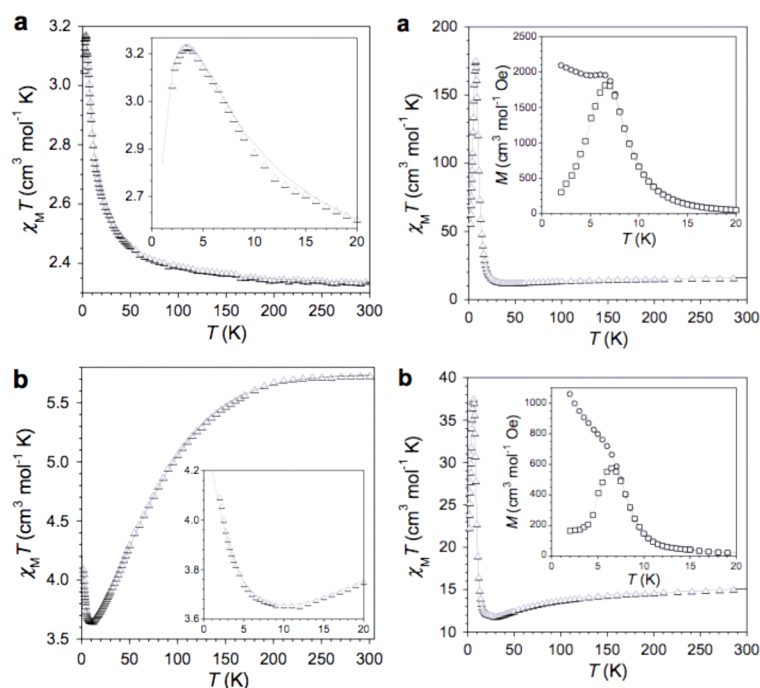


Figura II.35. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T de la serie $\text{Li}_3[\text{Li}_3\text{M}_2(\text{mpba})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}$ y Co) (izquierda) y de la serie $\text{Li}_2[\text{Mn}_3\text{M}_2(\text{mpba})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}$ y Co) (derecha).

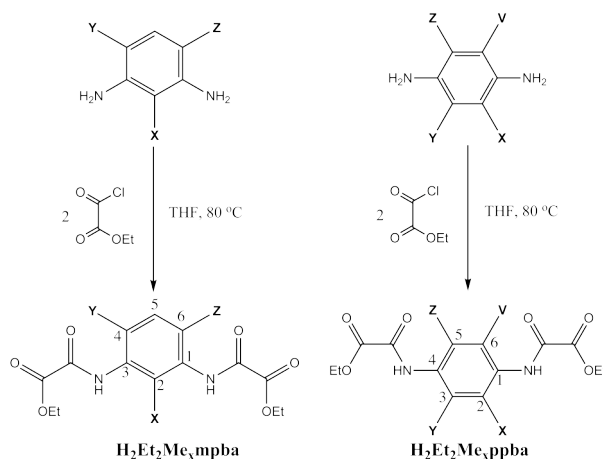
Utilizando como base los conocimientos adquiridos en los trabajos publicados que acabamos de ver, así como la experiencia de nuestro grupo de investigación en la química de los ligandos oxamato, se planteó la obtención de polímeros de coordinación heterobimetálicos de alta dimensionalidad usando como precursores los complejos dinucleares de cobre(II) $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^{2-}$ [$\text{L} = \text{N}, \text{N}'\text{-1,3-fenileno-bis-oxamato}$ (mpba), 2-metil- $\text{N}, \text{N}'\text{-1,3-fenileno-bis-oxamato}$ (Mempba), 2,4,6-trimetil- $\text{N}, \text{N}'\text{-1,3-fenileno-bis-oxamato}$ (Me₃mpba), $\text{N}, \text{N}'\text{-1,4-fenileno-bis-oxamato}$ (ppba), 2-metil- $\text{N}, \text{N}'\text{-1,4-fenileno-bis-oxamato}$ (Meppba) y 2,3,5,6- $\text{N}, \text{N}'\text{-tetrametil-1,4-fenileno-bis-oxamato}$ (Me₄ppba)] los cuales actuarían como ligandos tetrakis(didentados) frente a diferentes iones metálicos de transición como manganeso(II) y cobalto(II). El gran número de ligandos que se pueden utilizar para formar los complejos dinucleares de cobre, así como de metales, que potencialmente se podrían coordinar, confiere a estos sistemas una gran versatilidad. Sin embargo, el punto más interesante en estas dos familias de compuestos, reside en el hecho de que sus propiedades magnéticas se pueden modificar en función del patrón de sustitución que tenga el ligando utilizado para formar el complejo dinuclear de cobre(II), así como del número de sustituyentes que tenga el ligando.

De este modo, el objetivo que nos planteamos para el presente trabajo era conseguir polímeros de coordinación heterobimetálicos de alta dimensionalidad usando como precursores los complejos dinucleares de cobre(II) con diferentes patrones de sustitución (*meta*- o *para*-) y diferente número de sustituyentes metilo. Además, pretendíamos controlar las propiedades magnéticas en función

del patrón de sustitución del dímero usado como precursor, así como por el número de sustituyentes metilo sobre el anillo del ligando puente.

II.B.2. Síntesis y caracterización general.

Ligandos. Los ligandos *N,N'*-fenil-oxamatos *n*-metilsustituídos se sintetizaron mediante la condensación directa de dos equivalentes de cloruro de etil oxalilo con los correspondientes derivados metilados de la 1,3-fenilenodiamina y la 1,4-fenilenodiamina en THF a 80 °C (Esquema II.5). Éstos se aislaron como derivados ésteres etílicos H₂Et₂L con rendimientos elevados (80–90%) (Sección experimental).



Esquema II.5. Síntesis de los ligandos.

Los ligandos fueron caracterizados mediante espectroscopía ¹H RMN (Tabla II.3).

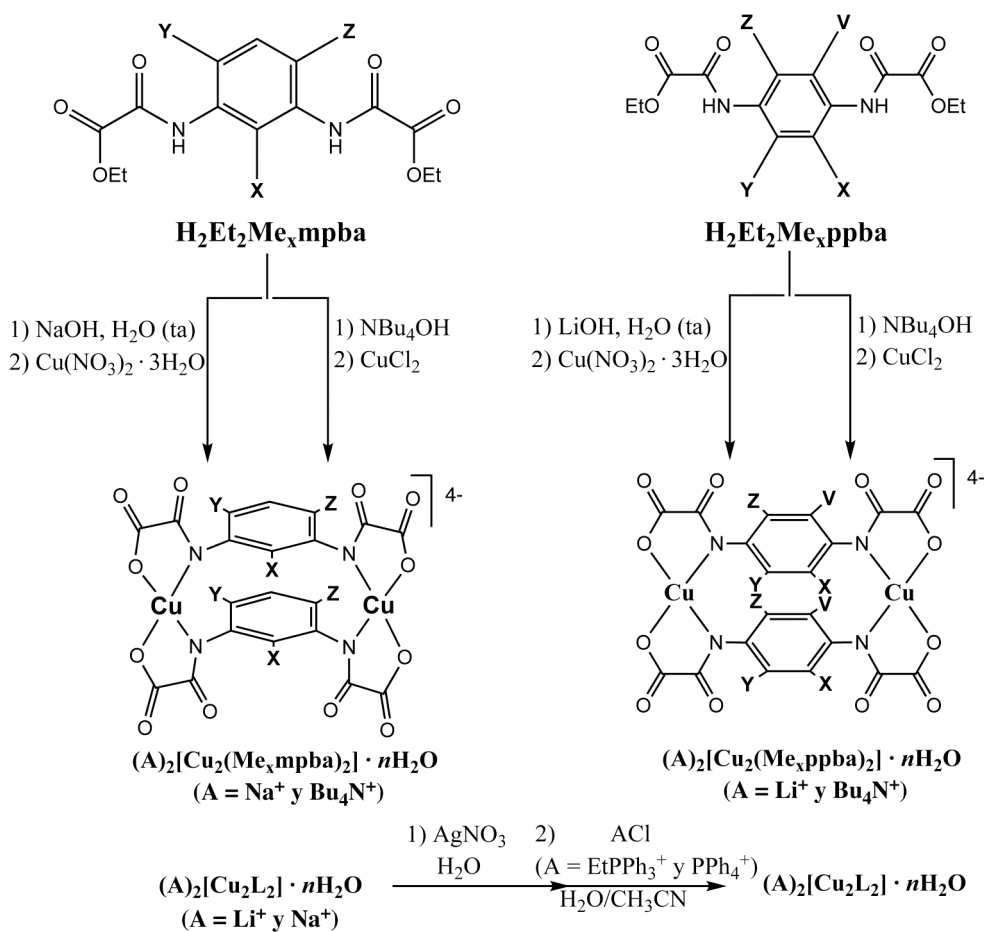
Tabla II.3. Datos de espectroscopía ¹H RMN de los ligandos en DMSO deuterado [a].

Ligando	δ(H-2)	δ(H-3)	δ(H-4)	δ(H-5)	δ(H-6)
H ₂ Et ₂ [mpba]	8.22 (t)	-	7.50 (dd)	7.34 (dt)	7.50 (dd)
H ₂ Et ₂ [Mempba]	-	-	7.23 (s)	7.23 (s)	7.23 (s)
H ₂ Et ₂ [Me3mpba]	-	-	-	7.04 (s)	-
H ₂ Et ₂ [ppba]	7.73 (s)	7.73 (s)	-	7.73 (s)	7.73 (s)
H ₂ Et ₂ [Meppba]	-	7.63 (s)	-	7.59 (d)	7.56 (d)
H ₂ Et ₂ [Me4ppba]	-	-	-	-	-

[a] Los desplazamientos químicos aparecen en δ (ppm) frente al TMS.

Complejos dinucleares de cobre(II). Los oxamatocomplejos dinucleares de cobre(II) tetraaniónicos de fórmula [Cu^{II}₂(L)₂]⁴⁻ se aislaron en forma de sales de cationes inorgánicos (A = Li⁺, Na⁺ y K⁺) y orgánicos (A = EtPPh₃⁺, PPh₄⁺ y NBu₄⁺), de composición química A₄[Cu₂(L)₂] · nH₂O (Esquema II.6 y Tabla II.4).

Los complejos $A_4[Cu_2L_2] \cdot nH_2O$ se obtuvieron por desprotonación e hidrólisis del ligando H_2Et_2L con $A(OH)$ ($A = Li^+$, Na^+ y K^+) y posterior complejación con $Cu(NO_3)_2$ (estequiometría $Cu:L$ 1:2) en agua. Los complejos $(NBu_4)_4[Cu_2(L)_2] \cdot nH_2O$ se obtuvieron por desprotonación e hidrólisis del ligando H_2Et_2L con NBu_4OH seguida de complejación con $CuCl_2$ (estequiometría $Cu:L$ 1:2) en agua, y extracción en agua/diclorometano. Los complejos $(A)_4[Cu_2(L)_2] \cdot nH_2O$ ($A = EtPPh_3^+$ y PPh_4^+) se prepararon por metátesis de la sal de sodio, para los Me_xmpba , y de litio, para los Me_xppba , mediante precipitación de la correspondiente sal de Ag^+ , seguida de extracción con una cantidad estequiométrica de $EtPPh_3Cl$ o PPh_4Cl , en agua/acetronitrilo. Se obtuvieron cristales válidos para difracción de rayos-X de los complejos $(NBu_4)_4[Cu_2(Mempba)_2] \cdot nH_2O$, $(EtPPh_3)_4[Cu_2(Me_4ppba)_2] \cdot nH_2O$ y $(PPh_4)_4[Cu_2(Me_4ppba)_2] \cdot nH_2O$ mediante recrystalización en ACN, mientras que para $Li_4[Cu_2(Meppba)_2] \cdot nH_2O$ y $K_4[Cu_2(Me_4ppba)_2] \cdot nH_2O$ se obtuvieron por difusiones lentas líquido/vapor en Agua/MeOH.



Esquema II.6. Síntesis de los complejos dinucleares de Cu^{II} .

Los complejos fueron caracterizados mediante análisis elemental (C, H y N), espectroscopía IR (Tabla II.4), voltamperometría cíclica y espectroscopía UV-vis.

Los complejos $(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Mempba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{EtPPh}_3)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $(\text{PPh}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_4[\text{Cu}_2(\text{Meppba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fueron además caracterizados mediante difracción de rayos-X sobre monocristal y sus estructuras cristalinas fueron resueltas.

Tabla II.4. Datos químico-físicos^[a] de los complejos dinucleares de Cu^{II} .

Complejo	Color	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] ^[b]	Rend. [%]	C [%]	H [%]	N [%]
$\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Verde	1659	85	27.77 (27.94)	2.62 (2.79)	6.40 (6.52)
$(\text{PPh}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Violeta	1644	92	65.52 (65.56)	4.23 (4.89)	2.21 (2.63)
$\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{Mempba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Verde	1613, 1638	90	30.87 (31.03)	2.89 (2.84)	6.50 (6.58)
$(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}(\text{Mempba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Verde	1614, 1647	85	61.55 (61.00)	9.67 (9.76)	6.55 (6.62)
$\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_3\text{mpba})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Verde	1654	87	32.94 (32.47)	4.03 (3.98)	5.84 (5.83)
$\text{K}_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_3\text{mpba})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Verde	1647	77	33.95 (34.02)	2.83 (2.85)	6.49 (6.10)
$(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_3\text{mpba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Verde	1617, 1636	78	61.11 (61.16)	9.63 (9.92)	6.31 (6.34)
$\text{Li}_4[\text{Cu}_2(\text{ppba})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Verde	1616, 1624	75	28.75 (28.88)	3.28 (3.37)	6.67 (6.74)
$(\text{PPh}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{ppba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Verde	1614, 1640	95	65.75 (65.56)	4.82 (4.89)	2.47 (2.63)
$(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{ppba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Verde Oscuro	1609, 1630	86	61.06 (59.94)	10.09 (9.70)	6.01 (6.66)
$\text{Li}_4[\text{Cu}_2(\text{Meppba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Verde	1618	85	31.34 (32.09)	3.20 (3.43)	6.89 (6.80)
$(\text{PPh}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Meppba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Verde	1617, 1642	88	65.45 (65.82)	4.99 (5.06)	2.77 (2.60)
$(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Meppba})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Verde Oscuro	1638	78	61.53 (61.65)	9.61 (9.75)	6.51 (6.69)
$\text{Li}_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Marrón	1605, 1634	84	36.63 (36.34)	4.40 (4.57)	6.03 (6.05)
$\text{K}_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Marrón	1651	80	33.80 (34.24)	3.29 (3.49)	5.58 (5.70)
$(\text{EtPPh}_3)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Verde	1614, 1638	92	62.28 (60.21)	5.93 (6.20)	2.68 (3.19)

(PPh ₄) ₄ [Cu ₂ (Me ₄ ppba) ₂] 8H ₂ O	· Verde	1637	90	66.99 (66.57)	5.19 (5.40)	2.56 (2.50)
(NBu ₄) ₄ [Cu ₂ (Me ₄ ppba) ₂] 5H ₂ O	· Marrón	1642	86	61.91 (61.54)	9.90 (9.99)	5.89 (6.24)

[a] Los valores requeridos se dan entre paréntesis. [b] En KBr.

Con el fin de conocer mejor las propiedades de estos sistemas y estudiar futuras posibles aplicaciones - por ejemplo como sistemas redox-activo - se llevó a cabo la voltamperometría cíclica (25 °C y 0.1 M nBu₄NPF₆) de las dos familias de complejos dinucleares de cobre(II) [acetonitrilo como disolvente, usando como referencia un electrodo estándar de calomelanos (SCE)]. Como se observa en la Figura II.36 y Tabla II.5, todos los complejos presentan un ciclo reversible de oxidación-reducción (correspondiente a un electrón). No obstante, entre ambas familias existen diferencias sustanciales en la magnitud del potencial al cual tiene lugar el proceso de oxidación-reducción. En la familia de los complejos dinucleares de cobre(II) con los ligandos *meta*-sustituídos, (A)₄[Cu₂(Me_xmpba)₂ · nH₂O, (A = PPh₄⁺ y NBu₄⁺) la especie oxidada corresponde a uno de los átomos de cobre(II) - de la entidad dinuclear - a cobre(III); mientras que en la familia de los ligandos *para*-sustituídos, (NBu₄)₄[Cu₂(Me_xppba)₂] · nH₂O, la especie que se oxida es el ligando orgánico que da lugar al correspondiente radical. Esta conclusión se extrae al comparar los espectros de voltamperometría cíclica de los ligandos H₂Et₂L (L = Me_xmpba y Me_xppba), descritos en anteriores trabajos, con los de los complejos dinucleares de cobre(II). Así, para los derivados H₂Et₂Me_xmpba, los potenciales observados en las voltamperometrías de los complejos de cobre(II) son menores que los vistos en las voltamperometrías de los ligandos correspondientes, sugiriendo oxidación de los iones Cu(II). Por otra parte, al analizar los voltamperogramas de los derivados H₂Et₂Me_xppba, observamos comportamientos similares entre los complejos dinucleares y los ligandos, indicando que la oxidación tiene lugar en el ligando en ambos casos.

Tabla II.5. Datos de voltamperometría cíclica de las dos familias de complejos dinucleares de cobre(II).

Complejo	E _{ap} [V] ^[a]	E _{cp} [V] ^[b]	E [V] ^[c]	ΔE [mV] ^[d]
(PPh ₄) ₂ [Cu ₂ (mpba) ₂] · 4H ₂ O	0.61	0.51	0.55	100
(NBu ₄) ₄ [Cu(Mempba) ₂] · 4H ₂ O	0.47	0.40	0.44	70
(NBu ₄) ₄ [Cu ₂ (Me ₃ mpba) ₂] · 5H ₂ O	0.36	0.29	0.34	70
(PPh ₄) ₄ [Cu ₂ (ppba) ₂] · 8H ₂ O	0.37	0.29	0.33	80
(NBu ₄) ₄ [Cu ₂ (Meppba) ₂] · 3H ₂ O	0.28	0.20	0.24	80
(NBu ₄) ₄ [Cu ₂ (Me ₄ ppba) ₂] · 5H ₂ O	0.17	0.10	0.14	70

[a] Potencial anódico. [b] Potencial catódico. [c] Potencial medio ($E = (E_{ap} - E_{cp})/2$). [d] Diferencia entre potenciales de oxidación-reducción ($\Delta E = (E_{ap} - E_{cp})$).

Otro punto interesante reside en el hecho de que, al aumentar el número de substituyentes metilo (sustituyentes electrodadores) sobre el anillo fenilo se facilita

la oxidación del mismo tal y como ocurre con los compuestos *para*-sustituídos. Por otra parte, este incremento de densidad electrónica sobre el fenilo puede deslocalizarse sobre los iones cobre(II) facilitando así su oxidación en el caso de los *meta*-sustituídos.

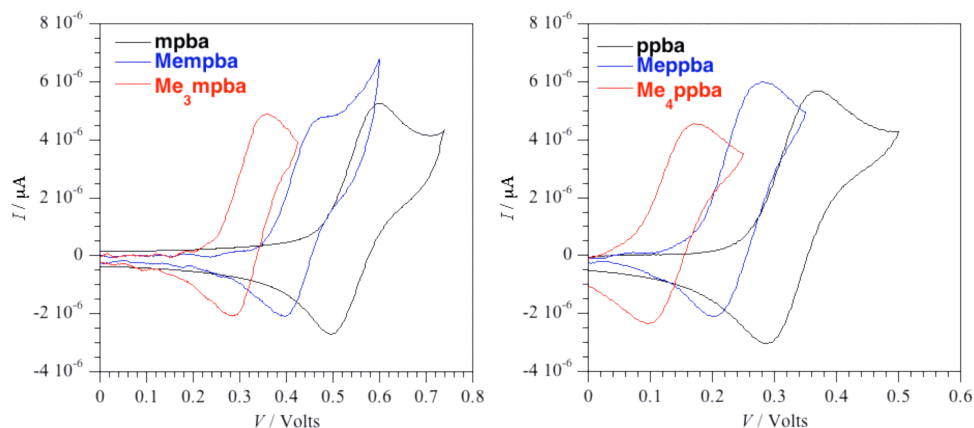


Figura II.36. Espectros de voltamperometría cíclica de los complejos dinucleares de cobre(II) $(A)_4[Cu_2(Me_xmpba)_2] \cdot nH_2O$ ($A = PPh_4^+$ y NBu_4^+) y $(NBu_4)_4[Cu_2(Me_xppba)_2] \cdot nH_2O$.

Con objeto de aumentar el conocimiento sobre estas dos familias de complejos dinucleares de cobre(II) $(A)_4[Cu_2(Me_xmpba)_2] \cdot nH_2O$ ($A = PPh_4^+$ y NBu_4^+) y $(NBu_4)_4[Cu_2(Me_xppba)_2] \cdot nH_2O$, se registraron sus espectros electrónicos en disolución acuosa (Figuras II.37–38 y II.39). En la región UV del espectro electrónico se observa una banda correspondiente a una transición *intraligando* $\pi-\pi^*$ de los anillos aromáticos (se encuentra parcialmente solapada con otra banda de transición *intraligando* $\pi-\pi^*$ que aparece por debajo de 190 nm).

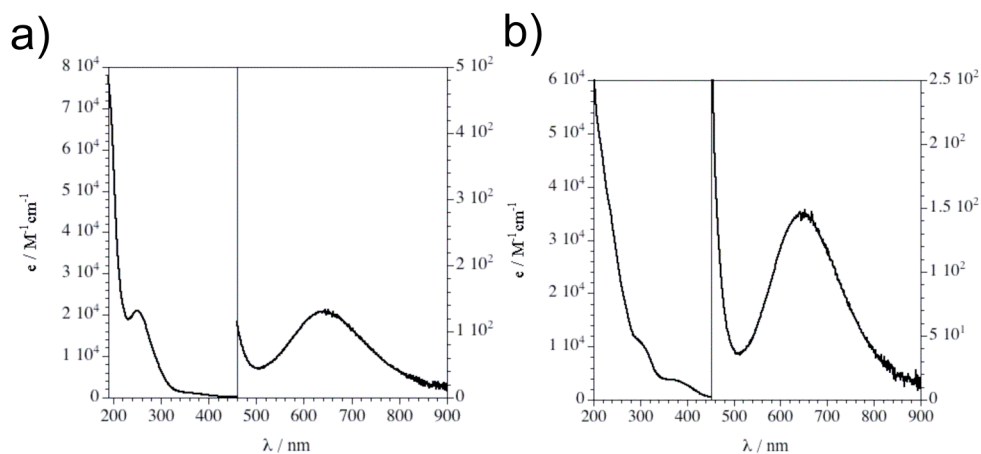


Figura II.37. Espectros electrónicos de los complejos dinucleares de cobre(II) $(A)_4[Cu_2(Me_xmpba)_2] \cdot nH_2O$ ($A = PPh_4^+$ y NBu_4^+) [(a) y (b) son para $x = 0$ y 1 , respectivamente].

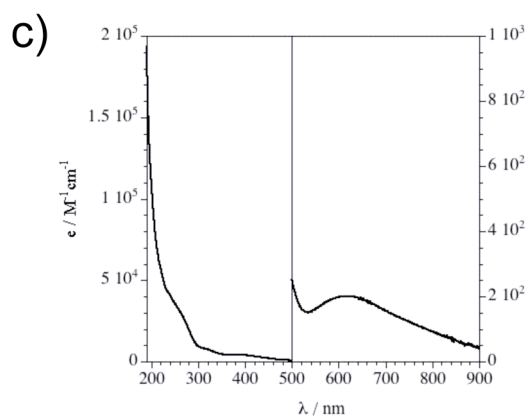


Figura II.38. Espectros electrónicos de los complejos dinucleares de cobre(II) $(A)_4[Cu_2(Me_x mpba)_2] \cdot nH_2O$ ($A = PPh_4^+$ y NBu_4^+) [(c) es para $x = 3$].

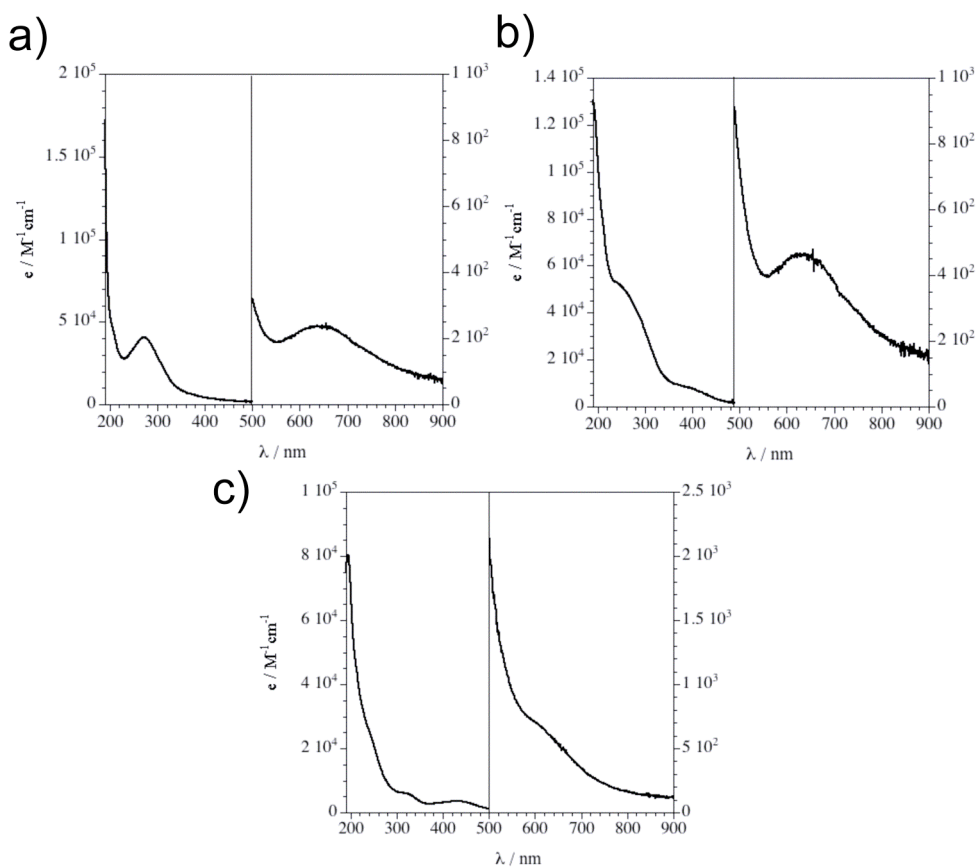


Figura II.39. Espectros electrónicos de los complejos dinucleares de cobre(II) $(NBu_4)_4[Cu_2(Me_x ppba)_2] \cdot nH_2O$ [(a), (b) y (c) son para $x = 0, 1$ y 4 , respectivamente].

En la región visible de todos ellos aparece un hombro alrededor de 400 nm, que se encuentra solapado con la transición *intra*ligando (mucho más intensa). Este

hombro corresponde a una transferencia de carga metal-ligando. Se observa una segunda banda (alrededor de 660 nm), mucho menos intensa que las anteriores, y que corresponde a una transición d-d. La energía de esta transición es algo menor de lo que esperaríamos para una transición d-d de un complejo cuadrado de Cu(II), sugiriendo una coordinación axial de una molécula de agua al Cu(II) dando lugar a una geometría de pirámide de base cuadrada donde el ión metálico se desplaza fuera del plano del ligando.

Se siguió por espectroscopía UV-vis la oxidación química a 278 K bajo atmósfera de Ar de disoluciones de los complejos dinucleares de cobre(II) en acetonitrilo con objeto de confirmar los resultados observados en las voltamperometrías cíclicas. Ésto se llevó a cabo mediante la adición de alícuotas (1-15 μ L) de una disolución de Br₂ (0.01 mM) como agente oxidante. Los espectros electrónicos de los derivados (A)₄[Cu₂(Me_xmpba)₂ · nH₂O (A = PPh₄⁺ y NBu₄⁺) no mostraron la aparición de la banda característica de cobre(III), lo que puede atribuirse a que la especie formada en disolución no es lo suficientemente estable como para poder seguir el experimento por espectroscopía UV-vis.

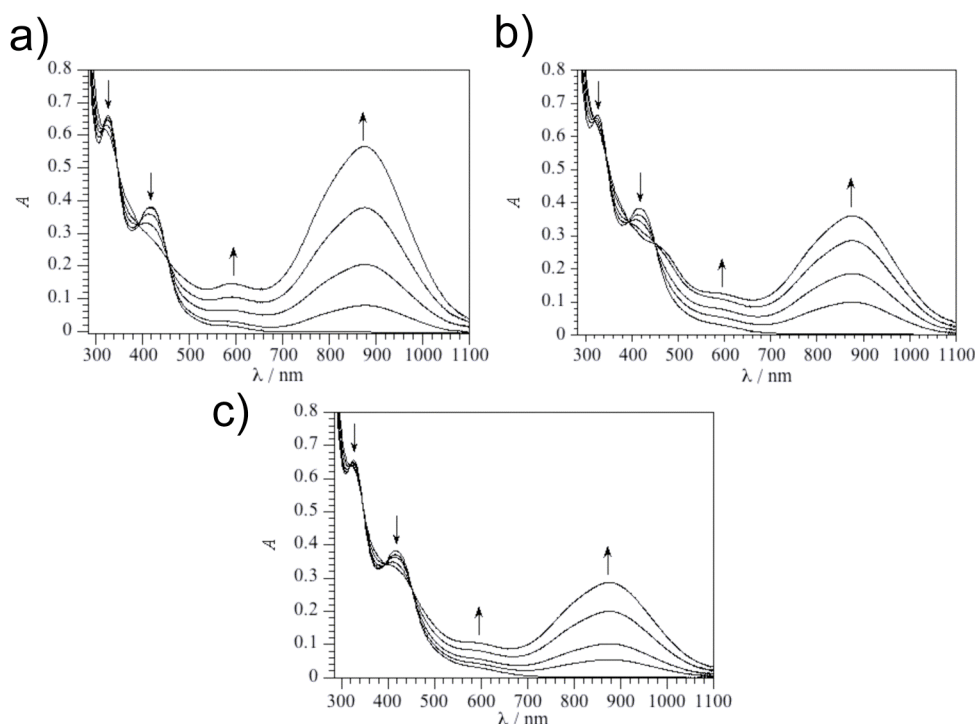


Figura II.40. (a), (b) y (c) Espectros electrónicos a 278, 288 y 298 K, respectivamente, donde se muestra la formación de la especie radicalaria en el complejo dinuclear de cobre(II) (NBu₄)₄[Cu₂(Me₄ppba)₂] · 5H₂O.

En los derivados (NBu₄)₄[Cu₂(Me_xppba)₂] · nH₂O, se observa un aumento gradual en la intensidad de dos nuevas bandas, que aparecen a 595 y 875 nm, al aumentar el número de metilos sobre los anillo de benceno. Así, mientras que en el complejo dinuclear de cobre(II) sin metilos no se observa ningún cambio apreciable en el espectro UV-vis, en el complejo dinuclear con un metilo se empieza a entrever

la aparición de estas dos nuevas bandas y en el complejo dinuclear de cobre(II) con cuatro metilos estas dos nuevas bandas se observan claramente. Dada su posición e intensidad, estas bandas corresponderían a una transferencia de carga metal-ligando características de complejos dinucleares de cobre(II) tipo π -radical,⁵⁹ confirmando los resultados obtenidos anteriormente por medio de la voltamperometría cíclica, ya que al aumentar el número de grupos dadores de carga se favorece la oxidación y se estabiliza la formación de especies radicalarias. En este sentido, el complejo dinuclear de cobre(II) $(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ muestra, de modo más prominente, la formación de la especie radicalaria centrada en el ligando.

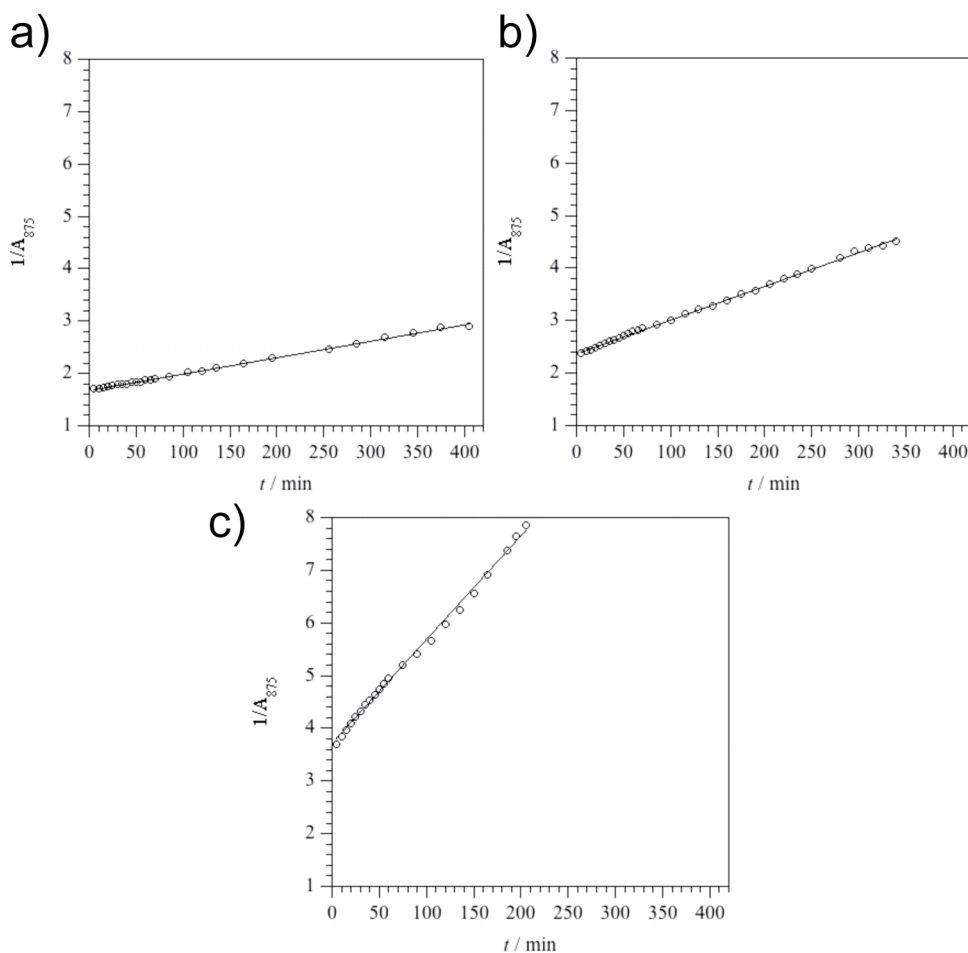


Figura II.41. (a), (b) y (c) Cinética de descomposición a 278, 288 y 298 K, respectivamente, de la especie radicalaria en el complejo dinuclear de cobre(II) $(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Con objeto de medir la estabilidad de la especie radicalaria formada en función de la temperatura, medimos la descomposición de la especie radicalaria a diferentes temperaturas, observando que los valores de la misma se podían asociar

a una cinética de segundo orden. De este modo, aplicando las ecuaciones asociadas a un proceso cinético de segundo orden y representando el inverso de la absorción a 875 nm en función del tiempo, pudimos determinar tanto la concentración inicial, como la constante de descomposición y el tiempo de vida media de la especie radicalaria (Tabla II.6 y Figura II.41).

Tabla II.6. Parámetros obtenidos en los experimentos de descomposición de la especie radicalaria en el complejo dinuclear de cobre(II) $(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

T [K]	$c_0 \times 10^4$ [M] ^[a]	k [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$] ^[b]	$t_{1/2}$ [h] ^[c]
278	1.00(1)	0.295(3)	9.4
288	0.64(2)	0.598(6)	7.3
298	0.48(4)	1.86(2)	3.1

[a] Concentración inicial. [b] Constante cinética de segundo orden. [c] Tiempo de vida medio de la especie radicalaria.

Una vez conocidos y racionalizados los resultados de espectroscopía UV-vis y con el fin de obtener un pleno conocimiento de la formación de la especie radicalaria a partir del complejo dinuclear de cobre(II) $(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ llevamos a cabo experimentos de resonancia paramagnética electrónica (EPR) en banda-X ($\nu = 9.47$ GHz). Para ello disolvimos una pequeña cantidad del complejo dinuclear de cobre(II) $(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en la mínima cantidad de acetonitrilo y se registraron los espectros a 4 y 70 K. A continuación se añadió un exceso de una disolución de Br_2 a 233 K y se registró el espectro a 4 y 70 K.

Como se puede observar en la Figura II.42, ambos compuestos muestran un espectro rómbico (Tabla II.7). Además en ambos espectros se puede observar el acoplamiento hiperfino con siete bandas características del acoplamiento entre dos iones cobre(II) equivalentes ($2nI_{\text{Cu}} + 1 = 7$; $n = 2$ y $I_{\text{Cu}} = 3/2$), descartando una vez más la formación de una especie cobre(II)-cobre(III) con los iones cobres no equivalentes, la cual daría lugar a un espectro con un acoplamiento hiperfino con cuatro bandas.

No obstante, como se muestra en la Figura II.42, la diferencia entre el espectro de ambas especies reside en la magnitud de la constante de acoplamiento hiperfino. Obteniéndose una constante de acoplamiento menor en el complejo dinuclear de cobre(II) $(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que en la especie oxidada.

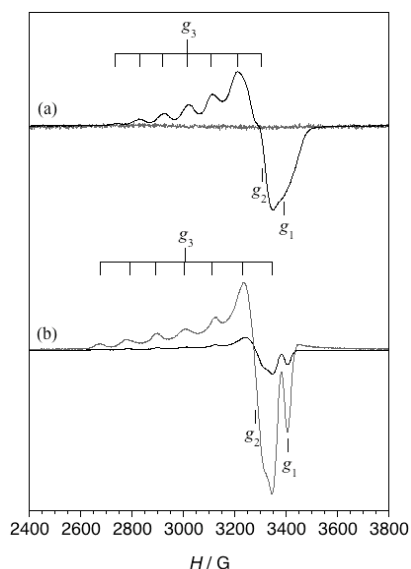


Figura II.42. (a) Espectro de EPR del complejo dinuclear de cobre(II) $(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 4 y 70 K (trazo gris y negro, respectivamente). (b) Espectro de EPR de la especie radicalaria formada al oxidar el complejo dinuclear de cobre(II) a 4 y 70 K (trazo gris y negro, respectivamente).

Tabla II.7. Parámetros obtenidos de los espectros de EPR del complejo dinuclear de cobre(II) $(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y de la especie radicalaria formada al oxidarlo.

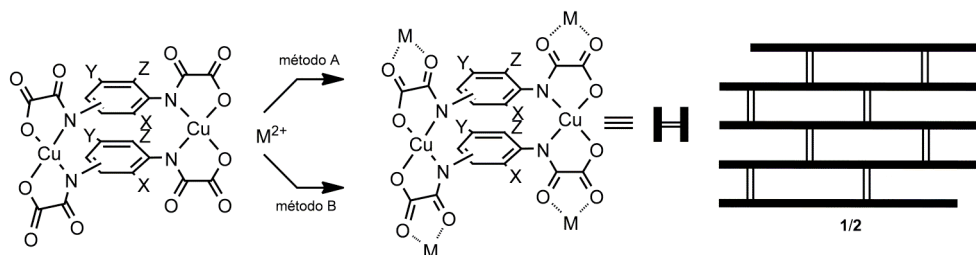
Complejo	$g_1^{[a]}$	$g_2^{[a]}$	$g_3^{[a]}$	$A \text{ [G]}^{[d]}$
$(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2.00	2.057	2.239	94
$(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (oxidado)	1.987	2.060	2.247	114

[a] Factores de Landé. [b] Constante de acoplamiento hiperfino.

Compuestos de alta dimensionalidad con ligandos bisoxamato.

Compuestos 2D de tipo “brick-wall”. Se obtuvieron una serie de compuestos bidimensionales heterobimetálicos con estructura de tipo “brick-wall”, de fórmula general: $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ y Co ; $\text{L} = \text{mpba}$, Mempba , Me_3mpba , ppba , Meppba y Me_4ppba), al utilizar los complejos dinucleares de cobre(II), que acabamos de describir, como ligandos frente a iones metálicos divalentes de la primera serie de transición tales como Mn^{II} y Co^{II} . La estrategia de síntesis de estos compuestos 2D de tipo “brick-wall” consistió en hacer reaccionar las sales de litio o sodio de los oxamatocomplejos dinucleares de cobre(II) precursores, $\text{A}_4\text{Cu}_2\text{L}_2$ ($\text{A} = \text{Li}^+$ y Na^+) con las sales de nitrato de los iones metálicos divalentes correspondientes, $\text{M}(\text{NO}_3)_2$, de dos modos diferentes: (i) a temperatura ambiente en disolución acuosa (Esquema II.7, método A) y (ii) mediante difusión lenta de disoluciones de $\text{A}_4\text{Cu}_2\text{L}_2$ ($\text{A} = \text{Li}^+$ y Na^+) y $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ en agua en cada uno de los brazos de un tubo en H (Esquema II.7, método B), con objeto de obtener monocristales de los compuestos.

Los compuestos bidimensionales heterobimetálicos de composición química $[M_2Cu_2L_2(H_2O)_6] \cdot xH_2O$ ($x = 4-9$) [$L = mpba$, $M = Mn$ (**14**); $L = Mempba$, $M = Mn$ (**15**) y Co (**16**); $L = Me_3mpba$, $M = Mn$ (**17**) y Co (**18**); $L = ppba$, $M = Mn$ (**19**) y Co (**20**); $L = Meppba$, $M = Mn$ (**21**) y Co (**22**) y $L = Me_4ppba$, $M = Mn$ (**23**) y Co (**24**)] se aislaron en primer lugar en forma de polvos microcristalinos insolubles en agua, tras enfriar en un cristizador a temperatura ambiente. Más tarde, usando el método de difusión lenta en tubo en H se obtuvieron monocristales de **23** adecuados para difracción de rayos-X con radiación sincrotrón.



Esquema II.7. Síntesis de compuestos 2D de tipo “brick-wall” $M_2^{II}Cu_2^{II}$ ($M = Mn$ y Co).

Tabla II.8. Compuestos de alta dimensionalidad.

Complejo	L	M	x
14	mpba	Mn^{II}	4
15	Mempba	Mn^{II}	6
16	Mempba	Co^{II}	7
17	Me_3mpba	Mn^{II}	8
18	Me_3mpba	Co^{II}	7
19	ppba	Mn^{II}	3
20	ppba	Co^{II}	3
21	Meppba	Mn^{II}	7
22	Meppba	Co^{II}	6
23	Me_4ppba	Mn^{II}	8
24	Me_4ppba	Co^{II}	9

La naturaleza química de estos compuestos se determinó mediante análisis elemental (C, H y N), microscopía electrónica de barrido (Mn, Co y Cu) y espectroscopía IR (Tabla II.9). El desplazamiento de las frecuencias $C=O$ a energías más bajas cuando se comparan los polímeros de coordinación de alta dimensionalidad heterobimetálicos con los correspondientes complejos precursores de cobre(II) indica la coordinación de los grupos carbonilo a los iones metálicos.

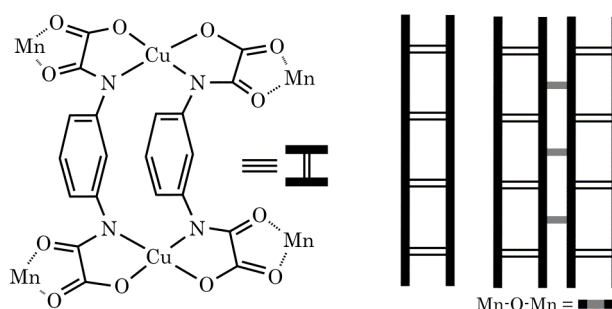
Tabla II.9. Datos químico-físicos^[a] de los compuestos heterobimetálicos 2D.

Complejo	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] ^[b]	R. [%]	C [%]	H [%]	N [%]	M/Cu ^[c]
14	1593	94	26.04 (26.30)	3.01 (3.09)	6.16 (6.13)	0.98
15	1581, 1598	90	26.93 (27.03)	3.73 (3.71)	5.63 (5.73)	0.93
16	1599	94	25.87 (26.33)	3.64 (3.82)	5.70 (5.58)	0.96
17	1593	92	28.92 (29.19)	5.02 (4.52)	5.34 (5.23)	1.03
18	1594	95	29.71 (29.47)	4.43 (4.38)	5.41 (5.29)	0.97
19	1607	90	27.30 (26.86)	3.12 (2.93)	6.46 (6.26)	0.92
20	1610	92	26.69 (26.59)	3.02 (2.90)	6.30 (6.20)	1.02
21	1598, 1620	96	26.93 (26.54)	3.73 (3.85)	5.63 (5.63)	0.96
22	1603	89	26.39 (26.81)	3.71 (3.68)	5.69 (5.69)	0.95
23	1594, 1618	70	31.22 (30.64)	4.75 (4.77)	5.02 (5.00)	1.01
24	1593	87	29.67 (29.93)	4.47 (4.84)	4.89 (4.99)	0.98

[a] Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis. [b] En KBr. [c] Relación obtenida mediante microscopía electrónica de barrido.

Compuestos 1D/2D con estructura de tipo doble cadena. Por otra parte, se obtuvieron dos nuevos polímeros de coordinación neutros 1D y 2D de fórmulas $\{[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{mpba})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{Mn}_8\text{Cu}_8(\text{mpba})_8(\text{H}_2\text{O})_{24}]\} \cdot 29.5\text{H}_2\text{O}$ (**25**) y $[\text{Mn}_4\text{Cu}_4(\text{mpba})_4(\text{H}_2\text{O})_9] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**26**) [$\text{mpba} = N,N'$ -1,3-fenilenobis(oxamato)], respectivamente, utilizando la misma estrategia del “complejo como ligando”. Así, **25** y **26** se sintetizaron mediante difusión lenta en tubo en H de disoluciones acuosas de $\text{Na}_4\text{Cu}_2(\text{mpba})_2$ y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (mientras que en el PCP con estructura de tipo “brick-wall” (**14**) se utilizaba la sal de Li^+ del precursor dinuclear de cobre(II), $\text{Li}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]$ (Esquema II.8). La estructura de **25** consiste en dobles cadenas aisladas $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2$ de tipo “escalera” junto con cadenas $[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{mpba})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]$, mientras que el compuesto **26** posee una estructura bidimensional corrugada construida por la coordinación de dobles cadenas vecinas $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2$. La formación de una u otra depende de la relación $\text{Mn}^{\text{II}}/[\text{Cu}_2(\text{L})_2]^{4-}$ utilizada en la síntesis (ver sección experimental). De forma interesante, **25** y **26** muestran un comportamiento

global ferri- y antiferromagnético, respectivamente, como resultado de su diferente agregación en el estado cristalino.



Esquema II.8. Síntesis de compuestos 1D/2D Mn^{2II}Cu^{2II}.

Tabla II.10. Datos químico-físicos^[a] de los compuestos heterobimetálicos 1D/2D.

Complejo	$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹] ^[b]	R. [%]	C [%]	H [%]	N [%]	M/Cu ^[c]
25	1612	42	27.02 (27.10)	4.06 (3.53)	6.29 (6.30)	1.52
26	1594, 1613	47	25.12 (25.54)	3.46 (3.32)	5.95 (5.96)	0.97

[a] Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis. [b] En KBr. [c] Relación obtenida mediante microscopía electrónica de barrido.

II.B.3. Descripción de las estructuras.

Estructuras de los complejos dinucleares de cobre(II).

(NBu₄)₄[Cu₂(Mempba)₂] · 4H₂O. La estructura de este compuesto consiste en entidades aniónicas dinucleares de cobre(II), [Cu₂(Mempba)₂]⁴⁻, cationes *n*-Bu₄N⁺ y moléculas de agua de cristalización (Figura II.43a). Los ligandos *Mempba* actúan de manera bis-didentada, cada uno de ellos cediendo uno de sus grupos oxamato como grupo dador a cada átomo de cobre(II). Esta coordinación lateral de los dos ligandos *Mempba* a los dos iones Cu^{II} da lugar a un complejo de tipo *meso*-helicato con una simetría aproximada C_{2i} (Figuras II.43b y II.43c), lo que contrasta con los helicanos, más comunes, formados por la disposición helicoidal de los ligandos en torno a los iones metálicos. Los iones Cu^{II} presentan un entorno cuadrado formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de dos ligandos oxamato. Las distancias de enlace alrededor de los iones cobre(II) [Cu-N = 1.925–1.944(3) Å y Cu-O = 1.946–1.961(3) Å], son similares a las observadas en la bibliografía para el complejo dinuclear de cobre(II) con el ligando *N,N'*-1,3-fenilenobis(oxamato), Na₄Cu₂(mpba)₂ · 10H₂O,⁶⁰ [Cu-N = 1.925–1.969(5) Å y Cu-O = 1.928–1.995(4) Å]. Por su parte, el valor del ángulo de torsión (τ) es de 36.55(14)° y se encuentra comprendido entre el valor esperado para una geometría cuadrada ($\tau = 0^\circ$) y un

tetraédrica ($\tau = 90^\circ$), lo que difiere de lo observado en el compuesto $\text{Na}_4\text{Cu}_2(\text{mpba})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, que posee un valor $\tau = 12.3(2)^\circ$ muy próximo a una geometría cuadrada. Los átomos de cobre(II), Cu1 y Cu1', de la entidad meso-helicato están relacionados entre si mediante un centro de inversión, presentando por tanto quiralidades opuestas (*M* y *P*) y dando como resultado un complejo dinuclear de cobre(II) aquiral, donde la distancia *intramolecular* Cu(1)··Cu(1') a través del doble puente 2-metil-1,3-fenilenodiamida es de 7.2019(12) Å, siendo ésta ligeramente mayor que la observada en el complejo dinuclear de cobre(II), $\text{Na}_4\text{Cu}_2(\text{mpba})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [6.822(2) Å].

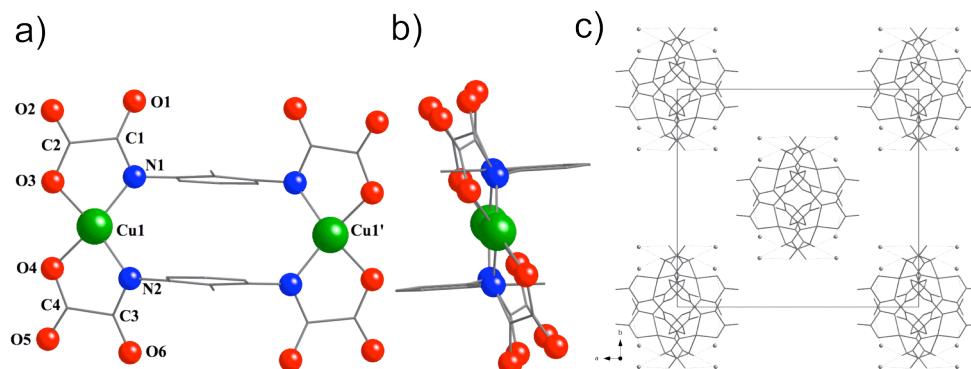


Figura II.43. (a) y (b) Vista frontal y lateral del complejo aniónico dinuclear $(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Mempba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con la numeración de los átomos. (c) Vista del empaquetamiento cristalino a lo largo del eje *c*.

El complejo meso-helicato con doble ligando puente $[\text{Cu}_2(\text{Mempba})_2]^{4-}$ posee un núcleo metalamacrocíclico⁶¹ de tipo ciclofano y como consecuencia de su configuración en *anti*, probablemente debido a los impedimentos estéricos de los substituyentes 2-metil, se impiden prácticamente las interacciones π - π entre los anillos aromáticos de la entidad dinuclear [valores de las distancias centroide-centroide (*h*) de 4.442(1) Å y el ángulo entre el centro de los anillos bencénicos y el plano perpendicular a los mismos (ϕ) de 42.33(9) $^\circ$]. Esta situación contrasta con lo que se observa en el complejo $\text{Na}_4\text{Cu}_2(\text{mpba})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, donde existe un alineamiento π - π casi perfecto de los dos anillos aromáticos,⁶⁰ de modo que cada átomo de C de un anillo se sitúa sobre el átomo equivalente del otro anillo, mediante una configuración *syn* de los anillos benzénicos para maximizar de este modo las interacciones π - π en la entidad metalaciclofano (*h* = 3.3773(5) Å y ϕ = 5.36(8) $^\circ$).

Dentro de cada entidad central metalaciclofano $[\text{Cu}_2(\text{Mempba})_2]^{4-}$, el ángulo (α) Cu-N-C(ar) oscila en el intervalo 126.5–127.0(2) $^\circ$, el cual es similar al observado para $\text{Na}_4\text{Cu}_2(\text{mpba})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ con una conformación *syn* de los anillos aromáticos (α = 126.9–132.1(4) $^\circ$), siendo por tanto estos valores similares a los esperados para una hibridación trigonal sp^2 (120 $^\circ$) en lugar de tetraédrica sp^3 (107 $^\circ$) de los átomos de nitrógeno amida. Los valores del ángulo de torsión (β) alrededor del enlace Cu-N-C-C oscilan en el intervalo 103.4–105.9(4) $^\circ$, y difieren bastante de los 90 $^\circ$ observados para $\text{Na}_4\text{Cu}_2(\text{mpba})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, no obstante, en ambos casos existen

importantes desviaciones de la planaridad de los ligandos, las cuales son posibles gracias a la considerable torsión de los enlaces C-N entre los átomos de carbono de los bencenos y los átomos de nitrógeno amida.

Los complejos dinucleares de cobre(II) se alinean a lo largo del eje *c*, estando además bien aislados unos de otros gracias al gran tamaño de los contracationes tetra-*n*-butilamonio, no obstante, se observan puentes de hidrógeno entre las aguas de cristalización y los oxígenos carbonilo del ligando oxamato ($O \cdots O_w = 2.762(5) - 2.819(7)$ Å).

(EtPPh₃)₄[Cu₂(Me₄ppba)₂] · CH₃CN · 14H₂O y (PPh₄)₄[Cu₂(Me₄ppba)₂] · 8H₂O.

La estructura de estos compuestos consiste en complejos aniónicos dinucleares de cobre(II), [Cu₂(Me₄ppba)₂]⁴⁻ (Figura II.44 y II.45), cationes EtPPh₃⁺ y PPh₄⁺, respectivamente, y moléculas de acetonitrilo y agua de cristalización según el caso. Los dos ligandos *Me₄ppba* actúan de manera bisdidentada, cada uno de ellos cediendo uno de sus grupos oxamato como grupo dador a cada átomo de cobre(II). Así pues, en el complejo dinuclear de cobre(II) con la sal de EtPPh₃⁺ tenemos dos cobres(II) cristalográficamente independientes, mientras que para el complejo dinuclear de cobre(II) con la sal de PPh₄⁺ tenemos solamente un cobre(II) cristalográficamente independiente. No obstante, en ambos compuestos los iones Cu(II) presentan un entorno cuadrado formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato [Cu-N = 1.962–1.979(3) Å y Cu-O = 1.938–1.979(4) Å], siendo estas distancias similares a las observadas en la bibliografía para el complejo dinuclear de cobre(II) Na₄[Cu₂(ppba)₂] · 11H₂O,⁶² cuyas distancias Cu-N y Cu-O promedio son de 1.975 y 1.978 Å, respectivamente. La distancia *intramolecular* Cu··Cu a través del doble puente 2,3,5,6-Me₄-1,4-fenilenodiamida oscila en el intervalo 7.901(11)–7.945(14) Å, siendo comparable con la distancia encontrada en el compuesto Na₄[Cu₂(ppba)₂] · 11H₂O de 7.910(11) Å.

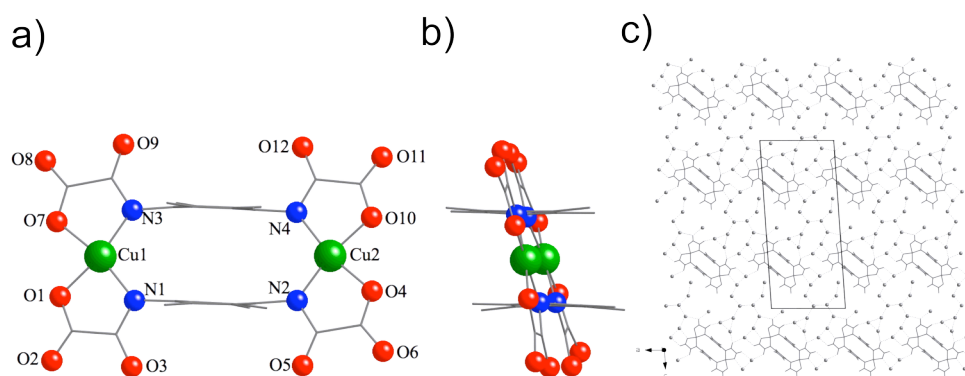


Figura II.44. (a) y (b) Vista frontal y lateral del complejo aniónico dinuclear $(EtPPh_3)_4[Cu_2(Me_4ppba)_2] \cdot CH_3CN \cdot 14H_2O$ con la numeración de los átomos. (c) Vista del empaquetamiento cristalino en el plano *ac*.

El complejo dinuclear es un metalamacrociclo de tipo paraciclofano, en donde las interacciones π - π entre los grupos benceno sin duda contribuyen al

autoensamblaje de la estructura. Los dos anillos aromáticos dentro de cada entidad dinuclear están eclipsados, existiendo un alineamiento π - π casi perfecto de los dos anillos aromáticos,⁶² de modo que cada átomo de C de un anillo se sitúa sobre el átomo equivalente del otro, mediante una configuración *syn* de los anillos benzénicos para maximizar de este modo las interacciones π - π en la entidad metalaciclofano [$h = 3.340$ – $3.349(2)$ Å y $\phi = 17.56(5)^\circ$] (Figura II.44b y II.45b). En el compuesto $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{ppba})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, los dos anillos aromáticos no están eclipsados, sino desplazados ligeramente a lo largo de una de las direcciones paralelas al plano de los anillos siendo la distancia centroide-centroide (h) de $3.44(3)$ Å y el ángulo entre la normal al anillo y el vector centroide-centroide (ϕ) de $29.4(9)^\circ$. Este considerable desplazamiento horizontal de 1.52 Å respecto al alineamiento cara a cara (cercano a la distancia de un enlace C–C) da lugar a una distancia *interplanar* más bien corta de 3.08 Å, oscilando en nuestros complejos dinucleares en el intervalo 3.340 – $3.349(2)$ Å. La entidad dinuclear tiene una simetría aproximadamente C_{2h} , donde los planos basales de los átomos de cobre(II) son casi coplanares [ángulo diedro (φ) de $5.8(5)^\circ$], estando prácticamente orientados de forma perpendicular a los planos de los bencenos [ángulos diedros (τ) de 73.60 y $73.67(5)^\circ$] (Figura II.44 y II.45), mientras que para $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{ppba})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, si bien los planos basales de los átomos de cobre(II) son también prácticamente coplanares [ángulo diedro (φ) de $8.5(3)^\circ$], los anillos de benceno no se encuentran orientados perpendicularmente a los planos basales de los átomos de cobre(II), lo que lleva a valores para los ángulos diedros (τ) de $57.41(16)$ y $62.88(15)^\circ$.

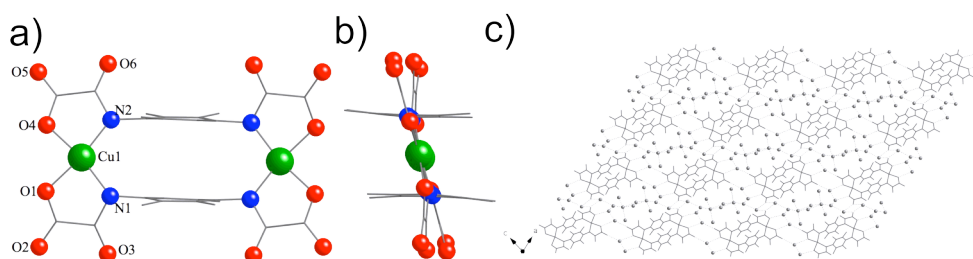


Figura II.45. (a) y (b) Vista frontal y lateral del complejo aniónico dinuclear $(\text{PPh}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ con la numeración de los átomos. (c) Vista del empaquetamiento cristalino en el plano *ac*.

La extensa red de puentes de hidrógeno formada entre los átomos de oxígeno de los carbonilos y los oxígenos carboxilato de los ligandos oxamato con las moléculas de agua de cristalización da lugar a una estructura pseudo-bidimensional (Figura II.44c y II.45c), donde cada uno de los planos se encuentra bien aislado de los otros.

Estructuras de los compuestos de alta dimensionalidad con ligandos bisoxamato.

$[\text{Mn}_2\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**23**). El compuesto **23** cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico $P2_1/n$. Su estructura consiste en planos neutros cobre(II)-manganeso(II) con puente oxamato, $[\text{Mn}_2\text{Cu}_2(\text{Me}_4\text{ppba})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$, y moléculas de agua de cristalización. En cada plano, las entidades dinucleares de cobre(II)

metalaciclofano actúan como ligandos tetrakis(didentados) a través de los átomos de oxígeno carbonilo de los ligandos oxamato frente a las unidades *cis*-bis(diaquo)manganeso(II) dando lugar a planos rectangulares tipo "brick-wall" en el plano *bc*, con una topología estructural 6³.

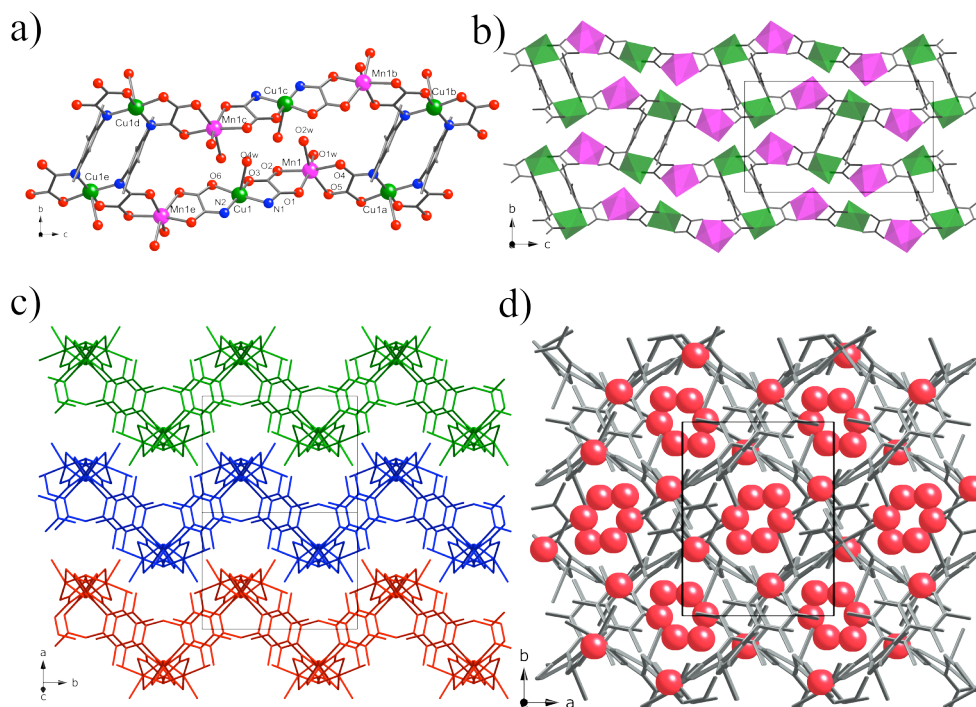


Figura II.46. (a) Vista en perspectiva de la celda unidad de **23**, con la notación de los átomos (códigos de simetría: $a = x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; $b = -x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; $c = -x, -y+1, -z$; $d = -x-1/2, y+1/2, -z-1/2$; $e = x-1/2, -y+1/2, z-1/2$). (b) Vista de la red bidimensional de **23** a lo largo del eje *a*. (c) Vista en perspectiva del empaquetamiento cristalino de **23** en la dirección [010], donde los diferentes planos se muestran con diferentes colores (verde, azul y rojo). (d) Vista del empaquetamiento cristalino de **23** a lo largo del eje *c*, mostrando la ocupación de los poros de la estructura por las moléculas de agua de cristalización.

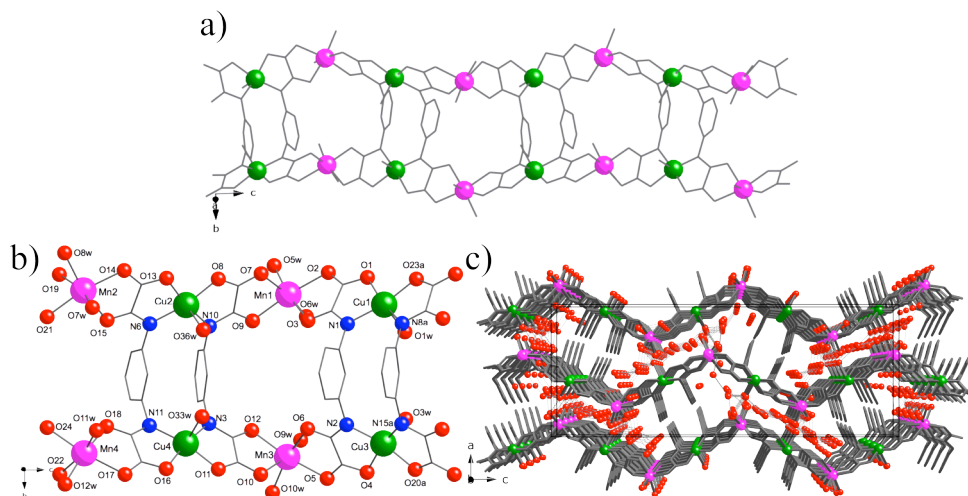
En este compuesto, cada átomo de cobre(II) presenta un entorno de coordinación pentacoordinado, con una geometría de pirámide de base cuadrada, formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los ligandos oxamato [$\text{Cu}-\text{N} = 1.9681\text{--}1.9869(14)$ Å y $\text{Cu}-\text{O} = 1.9832\text{--}1.9833(12)$ Å] en el plano basal y una molécula de agua débilmente coordinada en la posición apical [$\text{Cu}-\text{O}_w = 2.4754(15)$ Å]. Por otro lado, los iones manganeso(II) poseen un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, con dos moléculas de agua coordinadas en conformación *cis* [$\text{Mn}-\text{O}_w = 2.1439\text{--}2.2297(13)$ Å] y cuatro átomos de oxígeno carbonilo de dos ligandos oxamato [$\text{Mn}-\text{O} = 2.1415\text{--}2.2108(12)$ Å]. Esta situación contrasta, con lo encontrado en el compuesto $[\text{Co}_2\text{Cu}_2(\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,⁵⁸ donde las dos moléculas de agua coordinadas lo hacían en conformación *trans*.

Cada plano $\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Cu}_2^{\text{II}}$ en el compuesto **23**, se puede describir también como una serie de cadenas paralelas en zig-zag $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ con puente oxamato que crecen en el eje *c*, conectadas a través de los ligandos *Me₄ppba* (Figura II.46b), siendo las

distancias *intraplano* más cortas Cu··Cu y Cu··Mn de 7.9606(5) y 5.4105–5.4211(4) Å, respectivamente. Si nos centramos en cada entidad asimétrica rectangular, observamos que existen seis iones cobre(II), que se sitúan en los cuatro vértices de cada rectángulo así como en el centro de cada arista larga. Por su parte, los iones manganeso(II) se sitúan a un cuarto y a tres cuartos de las aristas de mayor longitud del rectángulo, de tal manera que al final cada átomo Mn^{II} esta rodeado de dos átomos Cu^{II} y cada átomo Cu^{II} por dos átomos Mn^{II}.

El empaquetamiento cristalino de **23**, muestra como los planos corrugados Mn₂^{II}Cu₂^{II} se encuentran eclipsados formando una serie infinita de planos interdigitados a lo largo de la dirección [101] (Figura II.46c). Como consecuencia de este empaquetamiento cristalino tipo “zipper” entre los planos vecinos, se crean huecos a lo largo del eje *c* los cuales están ocupados por moléculas de agua unidas por puentes de hidrógeno, siendo las distancias más cortas Cu··Cu, Cu··Mn y Mn··Mn de diferentes planos de 7.9616(5), 5.1333(4) y 6.9182(5) Å, respectivamente.

$\{[Mn_4(H_2mpba)_4(H_2O)_{12}][Mn_8Cu_8(mpba)_8(H_2O)_{24}]\} \cdot 29.5H_2O$ (**25**). **25** consiste en dobles cadenas cobre(II)–manganeso(II) con doble puente oxamato, $[Mn_2Cu_2(mpba)_2(H_2O)_6]$, cadenas $[Mn(H_2mpba)(H_2O)_3]$ co-cristalizadas y moléculas de agua de solvatación (Figura II.47). Cada entidad bis(oxamato)cuprato, $[Cu_2^{II}L_2]^+$, actúa como un ligando tetrakis(didentado) frente a las unidades *cis*-bis(diaquo)manganeso(II) por medio de los átomos de oxígeno carbonilo de los grupos oxamato dando lugar a dobles cadenas heterobimetálicas en zig-zag que crecen en el eje *c* (Figura II.47a y II.47b). Este compuesto presenta por tanto una estructura unidimensional de tipo escalera,⁶³ siendo los dos puentes fenilenodiamidato los “peldaños” entre las dos cadenas Cu–Mn a puente oxamato (que actúan a modo de “zancas” de la escalera). Las distancias *intracadena* Cu··Cu y Cu··Mn son 6.654–6.656(2) y 5.4532–5.4865(15) Å, respectivamente.



Los cuatro átomos de cobre(II) cristalográficamente independientes [Cu(1), Cu(2), Cu(3) y Cu(4)] en **25**, muestran un entorno de coordinación pentacoordinado, formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los dos ligandos oxamato [Cu-N = 1.940(5)–2.061(6) Å y Cu-O = 1.962(5)–2.052(4) Å] en el plano basal y una molécula de agua coordinada en la posición apical [Cu-O_w = 2.322(5)–2.369(7) Å] en una geometría pirámide de base cuadrada. Por su parte, los cuatro átomos de manganeso(II) cristalográficamente independientes de la doble cadena [Mn(1), Mn(2), Mn(3) y Mn(4)] poseen un entorno octaédrico distorsionado, formado por dos moléculas de agua coordinadas en una conformación *cis* [Mn-O_w = 2.096(6)–2.178(7) Å] y por cuatro átomos de oxígeno carbonilo de dos ligandos oxamato [Mn-O = 2.129(4)–2.258(7) Å].

El empaquetamiento cristalino de **25** muestra como las dobles cadenas en zig-zag CuMn se apilan en la dirección [010] (Figura II.47c). Además, están desplazadas a lo largo de la dirección [010], dando lugar a un patrón de empaquetamiento en el plano *ab* de tipo ABAB. Como consecuencia de dicho desplazamiento de las cadenas se forman amplios canales a lo largo del eje *c*, donde se alojan las unidades co-cristalizadas [Mn(H₂mpba)(H₂O)₃], las cuales están orientadas perpendicularmente a las dobles cadenas CuMn (Figura II.48). Además, es interesante destacar la alternancia de quiralidad [Δ y Λ] que presentan las cadenas de Mn^{II} enantiopuras altamente desordenadas co-cristalizadas, dando como resultado una estructura aquiral en conjunto. Siendo las distancias *intercadena* más cortas Cu··Cu, Cu··Mn y Mn··Mn de 8.327(2), 5.150(2) y 5.761(4) Å, respectivamente.

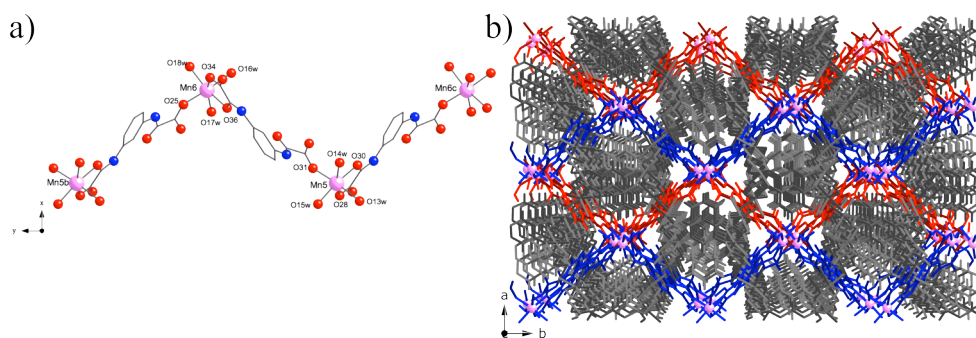


Figura II.48. (a) Vista en perspectiva de un fragmento de la cadena [Mn(H₂mpba)(H₂O)₃] co-cristalizado en **25**. (b) Vista del empaquetamiento cristalino de las cadenas co-cristalizadas en **25** en el plano *ab*.

[Mn₄Cu₄(mpba)₄(H₂O)₉] · 14H₂O (**26**). La estructura de **26** consiste en una red bidimensional neutra cobre(II)–manganeso(II) con puente oxamato [Mn₄Cu₄(mpba)₄(H₂O)₉] (Figura II.49) y moléculas de agua de cristalización. Esta estructura también se puede describir, de forma alternativa, como una serie de dobles cadenas Cu₂Mn₂ (como las descritas en **25**) unidas por interacciones coordinantes dando lugar a redes 2D corrugadas. Cada doble cadena presenta una estructura de tipo escalera análoga a la vista en **25**. Sin embargo, dos oxígenos carbonilos [O(1) y O(16)] de los ligandos oxamato coordinados a dos iones manganeso(II) a lo largo de la doble cadena también coordinan axialmente a otros dos iones Mn(II) de una doble cadena vecina dando lugar a una estructura bidimensional. Las distancias *intracadena* Cu··Cu y Cu··Mn oscilan en los

intervalos 6.7954–6.8461(1) Å y 5.3328(11)–5.5510 (11) Å, respectivamente. Estos valores son de la misma magnitud que los observados en compuestos similares descritos en la bibliografía.⁶⁵ Por otra parte la distancia *intercadena* Mn···Mn es 4.0399(12) Å, mientras que el ángulo Mn–O–Mn que conecta las dobles cadenas varía en el estrecho intervalo de 122.43–122.51(15)°.

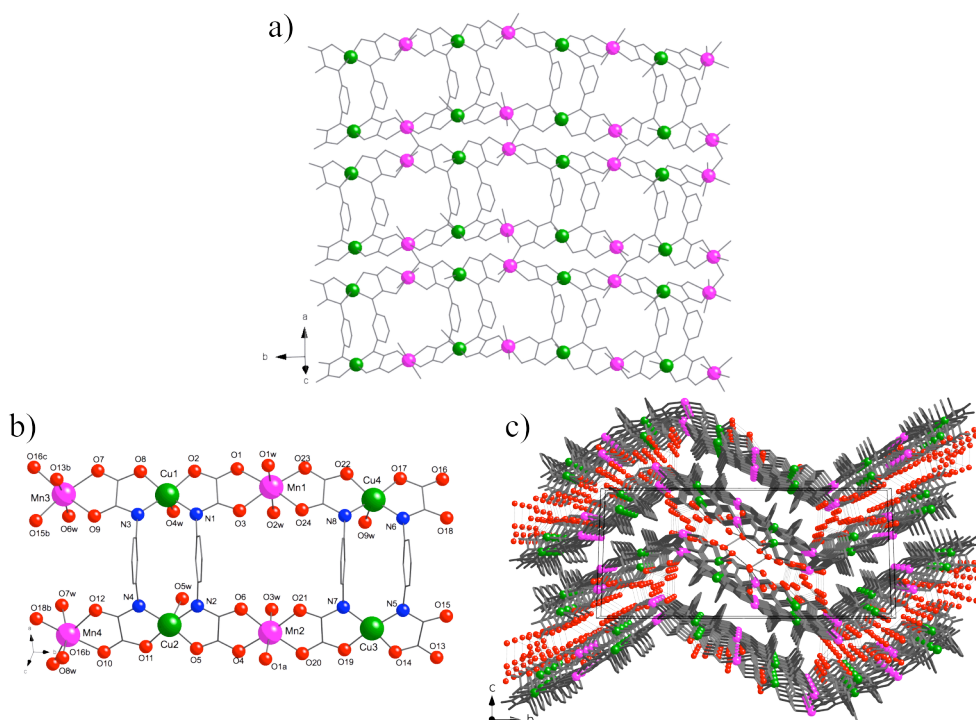


Figura II.49. (a) Vista en perspectiva de la red bidimensional en **26**. (b) Vista de un fragmento de la red bidimensional con la notación de los átomos (código de simetría: $a = x-1, y, z$; $b = -x+1, y+1/2, -z+3/2$; $c = -x+2, y+1/2, -z+3/2$). (c) Vista del empaquetamiento cristalino de la red bidimensional a lo largo del plano *cb*. En trazo discontinuo se muestran los enlaces de hidrógeno establecidos entre las moléculas de agua de cristalización y las de coordinación.

De los cuatro átomos de cobre(II) [Cu(1), Cu(2), Cu(3) y Cu(4)] cristalográficamente independientes en **26**, tres de ellos [Cu(1), Cu(2) y Cu(4)] poseen un entorno de coordinación pentacoordinado, CuN_2O_3 , con una geometría de pirámide de base cuadrada, formada por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los dos ligandos oxamato [$\text{Cu-N} = 1.960\text{--}1.984(3)$ Å y $\text{Cu-O} = 1.969\text{--}2.018(3)$ Å] en el plano basal y una molécula de agua ocupando la posición apical [$\text{Cu-O}_w = 2.360(3)\text{--}2.600(4)$ Å]. Mientras que el cuarto cobre(II) [Cu(3)], presenta un entorno de coordinación cuadrado, CuN_2O_2 , formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los dos ligandos oxamato [$\text{Cu-N} = 1.956\text{--}1.965(3)$ Å y $\text{Cu-O} = 1.956\text{--}1.978(3)$ Å]. Por otro lado, los cuatro átomos de manganeso cristalográficamente independientes [Mn(1), Mn(2), Mn(3) y Mn(4)] exhiben una geometría octaédrica distorsionada, MnO_6 , con cuatro oxígenos carbonilo de los dos grupos oxamato [$\text{Mn-O} = 2.089\text{--}2.397(3)$ Å], y dos moléculas de agua coordinadas en conformación *trans* y *cis* para Mn(1) y Mn(4), respectivamente, [$\text{Mn-O}_w = 2.127\text{--}2.259(3)$ Å] mientras que para los átomos Mn(2) y Mn(3) hay una

molécula de agua coordinada y un átomo de oxígeno carbonilo del grupo oxamato de una doble cadena vecina en una conformación *trans* y *cis*, respectivamente, [Mn-O = 2.249-2.313(3) Å y Mn-O_w = 2.126(3)-2.278(4) Å]. Este modo de coordinación, poco común para el ligando oxamato, contrasta con los otros modos encontrados en polímeros de coordinación cobre(II)-metal(II) a puente oxamato.⁶⁶

En el empaquetamiento cristalino de **26**, las dobles cadenas en zig-zag están ligeramente desplazadas unas respecto a otras evitando un apilamiento perfecto a lo largo de la dirección [010] (Figura II.49c), siendo las distancias más cortas Cu··Cu, Cu··Mn y Mn··Mn entre los diferentes planos de 5.9958(11), 4.5757(10) y 5.1642(11) Å, respectivamente. Además cabe destacar la formación de una red tridimensional, mediante interacciones por puente de hidrógeno entre los diferentes planos, a través de la interacción existente entre las moléculas de agua coordinadas a los átomos metálicos y las moléculas de agua de cristalización [O··O_w = 2.668(5)-3.112(8) Å].

Estudios de difracción de rayos-X en muestras de polvo cristalino.

Los intentos de cristalizar los compuestos CuMn 2D de tipo “brick-wall” con los derivados *m*-fenilenobisoxamato (**14**, **15** y **17**), resultaron infructuosos. Por ello, se llevaron a cabo estudios de difracción en polvo sobre muestras policristalinas de estos compuestos. Así, los patrones de difracción en polvo coinciden de manera bastante aproximada con el patrón calculado para el compuesto CuCo análogo de Stumpf *et al.*⁵⁸ de fórmula [Co₂Cu₂(mpba)₂(H₂O)₆] · 6H₂O, como se muestra en la Figura II.50, lo que sugiere un carácter isoestructural de todos estos compuestos.

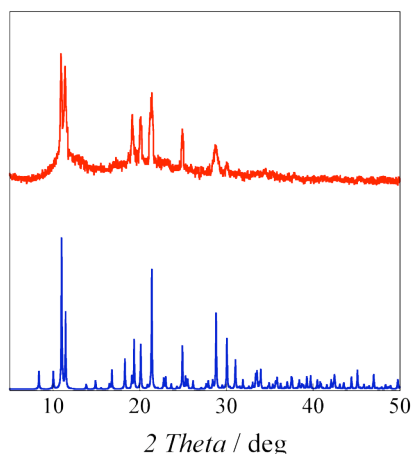


Figura II.50. Patrón de difracción en polvo experimental de rayos-X para **14** (rojo), comparado con el patrón calculado de los datos cristalográficos del compuesto publicado de fórmula [Co₂Cu₂(mpba)₂(H₂O)₆] · 6H₂O (azul).

II.B.4. Propiedades Magnéticas.

Complejos dinucleares de cobre(II).

Los complejos dinucleares de cobre(II), como se ha mencionado anteriormente, se dividen en dos subfamilias: los derivados del Me_xmpba y los del Me_xppba. Como consecuencia del diferente patrón de sustitución en los anillos de benceno observamos dos comportamientos magnéticos diferentes. Esto es debido al conocido mecanismo de polarización de espín,⁶⁴ el cual es el camino de canje predominante, que lleva a que los átomos de cobre(II) interactúen ferromagnéticamente o antiferromagnéticamente en los derivados Me_xmpba y Me_xppba, respectivamente. Además dentro de cada subfamilia se observa que al aumentar el número de substituyentes metilo sobre el anillo de benceno la interacción entre los átomos de cobre(II) aumenta, como consecuencia del efecto inductivo aportado por los substituyentes metilo, que aumentan la mezcla de los orbitales de los metales y los ligandos, lo que conlleva una mayor deslocalización de los electrones desapareados que ocupan los orbitales $d_{x^2-y^2}$ de los iones Cu^{II} en los orbitales π de los ligandos orgánicos. Por último, es interesante comentar que el comportamiento magnético no cambia en función del contracción, lo cual es indicativo, sin ninguna ambigüedad, de que el acoplamiento magnético es de origen *intramolecular* y que las interacciones *intermoleculares* a través de los contracciones son despreciables.

En los derivados Me_xmpba, la representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T para los complejos dinucleares (PPh₄)₂[Cu₂(mpba)₂] · 4H₂O, (NBu₄)₄[Cu(Mempba)₂] · 4H₂O y (NBu₄)₄[Cu₂(Me₃mpba)₂] · 5H₂O (siendo χ_M la susceptibilidad magnética molar por unidad Cu^{II} y T la temperatura) revela un acoplamiento *intramolecular* ferromagnético (J) entre los dos iones Cu^{II} a través de los puentes fenilenodiamidatos *meta*-sustituidos (Figura II.51). Así, los valores de $\chi_M T$ a temperatura ambiente varían en el intervalo 0.82–0.88 cm³ mol⁻¹ K, y son similares al esperado para dos iones Cu^{II} ($S = 1/2$) aislados magnéticamente ($\chi_M T = 0.80$ cm³ K mol⁻¹, con $g = 2.1$). Sin embargo, al disminuir la temperatura, $\chi_M T$ aumenta de forma continua hasta alrededor de 5 K donde se alcanzan valores máximos de $\chi_M T$ que varían en el intervalo 1.05–1.13 cm³ K mol⁻¹. A continuación disminuyen ligeramente hasta alcanzar valores de $\chi_M T$ que oscilan entre 0.97–1.09 cm³ K mol⁻¹ a 2.0 K (recuadro de la Figura II.51), lo cual es debido al desdoblamiento a campo cero (ZFS) del estado fundamental triplete, presente en los tres complejos dinucleares de cobre(II).

El ajuste de los datos experimentales para los compuestos (PPh₄)₂[Cu₂(mpba)₂] · 4H₂O, (NBu₄)₄[Cu(Mempba)₂] · 4H₂O y (NBu₄)₄[Cu₂(Me₃mpba)₂] · 5H₂O (Tabla II.11) se realizó usando el siguiente Hamiltoniano de espín (ec. 24):

$$H = -JS_1S_2 + D[S_{z(S=1)}^2 - 9/4] \quad (24)$$

donde J es la constante de acoplamiento entre espines adyacentes, S_1 y S_2 son el espín de los átomos de cobre y D es el parámetro de anisotropía axial del triplete de espín $S = 1$.

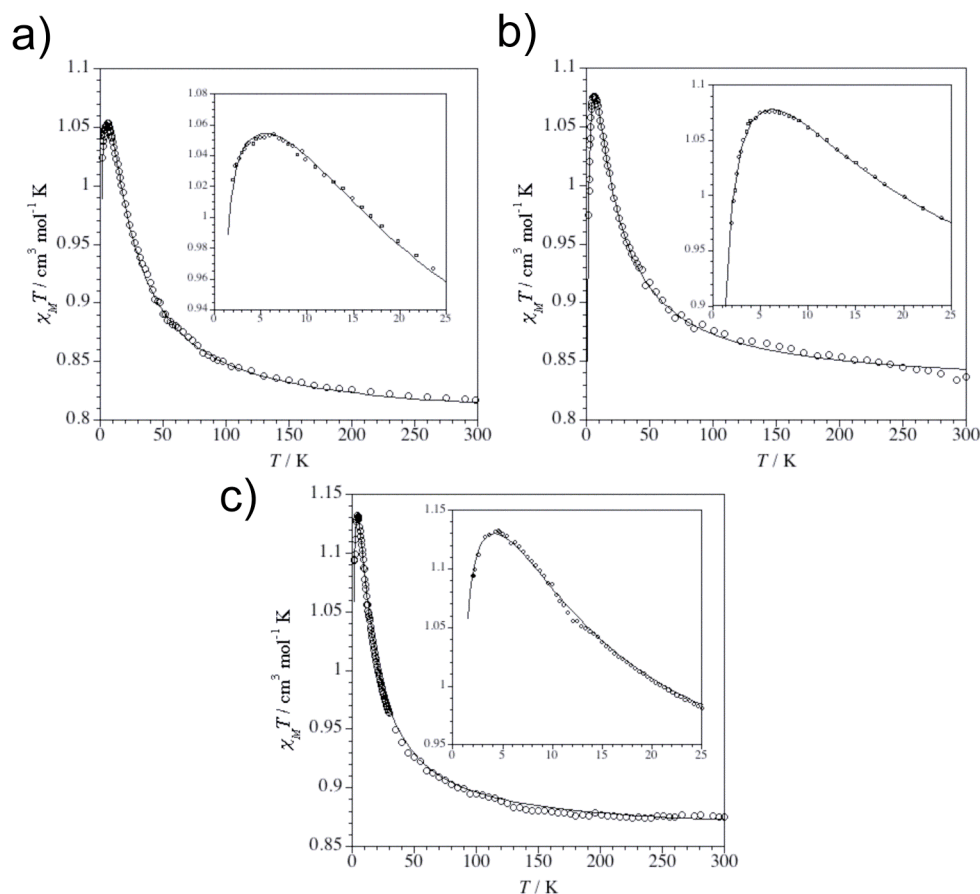


Figura II.51. (a), (b) y (c) Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T para los compuestos $(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}(\text{Mempba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_3\text{mpba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

Tabla II.11. Valores obtenidos para el ajuste de los complejos dinucleares de cobre(II).

Complejo	J [a][cm ⁻¹]	g_{Cu} [b]	D [c][cm ⁻¹]
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	19.10	2.06	1.20
$(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}(\text{Mempba})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16.40	2.10	1.70
$(\text{NBu}_4)_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_3\text{mpba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	12.22	2.14	1.19

[a] Constante de acoplamiento magnético. [b] Factor de Landé del cobre(II). [c] Parámetro de anisotropía axial del triplete de espín $S = 1$.

Como se puede observar, las curvas teóricas obtenidas (líneas continuas de la Figura II.51) reproducen bastante bien los datos experimentales en todo el rango de temperatura. Así, el acoplamiento ferromagnético moderadamente fuerte entre los dos iones Cu^{II} , a pesar de la distancia $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ moderadamente larga ($\sim 6.8 \text{ \AA}$), indica que el mecanismo de polarización de espín es realmente efectivo para la

propagación de la interacción de canje a través del doble puente *m*-fenilenodiamida.

En los derivados Me_xppba, la representación gráfica de χ_M frente a T para los complejos dinucleares $(PPh_4)_4[Cu_2(ppba)_2] \cdot 8H_2O$, $(PPh_4)_4[Cu_2(Meppba)_2] \cdot 8H_2O$ y $(PPh_4)_4[Cu_2(Me_4ppba)_2] \cdot 8H_2O$ (siendo χ_M la susceptibilidad magnética por unidad Cu^{II}_2 y T la temperatura) revela un comportamiento magnético típico de dos iones $Cu(II)$ acoplados antiferromagnéticamente, con un estado fundamental de espín singlete.

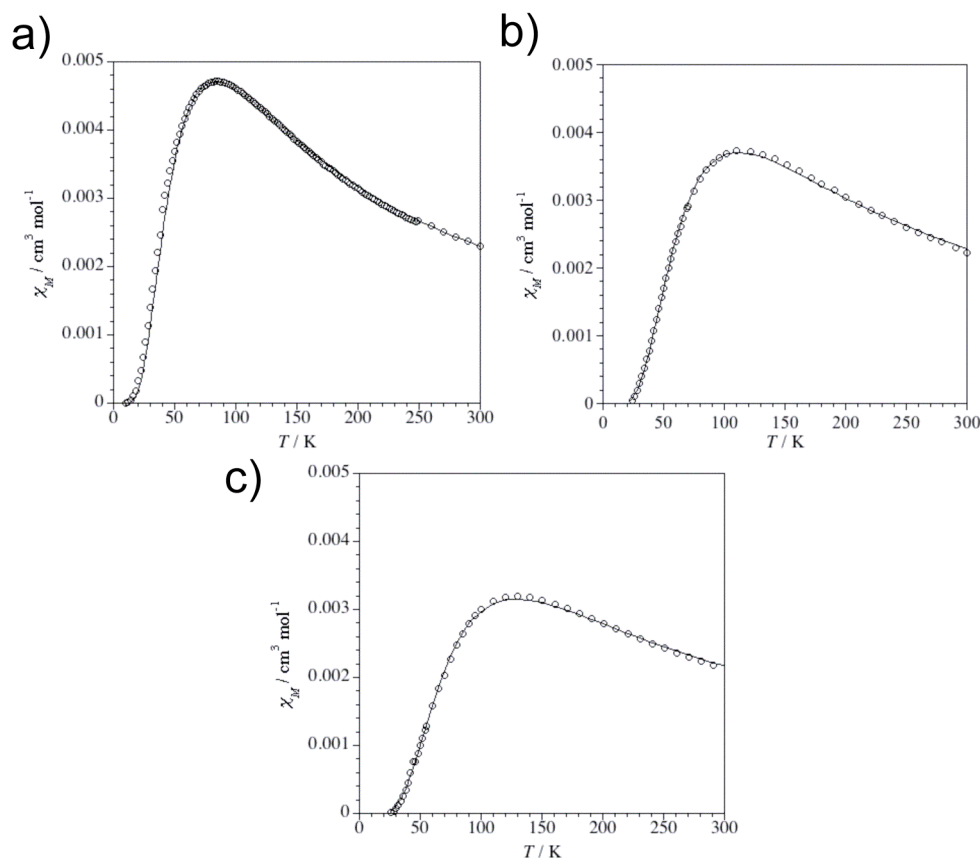


Figura II.52. Representación gráfica de χ_M frente a T para los complejos dinucleares de cobre(II) (a) $(PPh_4)_4[Cu_2(ppba)_2] \cdot 8H_2O$, (b) $(PPh_4)_4[Cu_2(Meppba)_2] \cdot 8H_2O$ y (c) $(PPh_4)_4[Cu_2(Me_4ppba)_2] \cdot 8H_2O$.

En los tres complejos dinucleares de cobre(II), $\chi_M T$ disminuye al decrecer la temperatura y se anula alrededor de 20 K. Mientras que χ_M presenta un máximo a 84, 110 y 130 K para los complejos $(PPh_4)_4[Cu_2(ppba)_2] \cdot 8H_2O$, $(PPh_4)_4[Cu_2(Meppba)_2] \cdot 8H_2O$ y $(PPh_4)_4[Cu_2(Me_4ppba)_2] \cdot 8H_2O$, respectivamente.

El ajuste de los datos experimentales (Tabla II.12) mediante la ecuación de Bleaney-Bowers da unos valores de $-J = 94$, 124 y 144 cm^{-1} para los compuestos $(PPh_4)_4[Cu_2(ppba)_2] \cdot 8H_2O$, $(PPh_4)_4[Cu_2(Meppba)_2] \cdot 8H_2O$ y $(PPh_4)_4[Cu_2(Me_4ppba)_2] \cdot 8H_2O$, respectivamente. Este acoplamiento

antiferromagnético fuerte, a pesar de la distancia Cu··Cu moderadamente larga (alrededor de 7.9 Å), indica que la vía π es la efectiva en la propagación de la interacción de canje *intramolecular* entre los dos iones cobre(II) a través del doble puente Me_x-*p*-fenilenodiamida, tal y como se espera para un ligando puente con esta disposición ortogonal de los grupos fenílicos respecto a los planos basales de los iones Cu^{II}. La magnitud del acoplamiento magnético en estos complejos dinucleares es, al menos, cuatro veces mayor que la observada para el complejo dinuclear de Cu(II) con puente 1,2,4,6-fenilenotetraamida [Cu(ptea)]⁴⁺ ($-J = 20 \text{ cm}^{-1}$), donde el canje tiene lugar mediante una vía de tipo σ debido a la orientación coplanar del grupo fenílico y los planos basales de los iones Cu^{II}. Sin embargo, estos valores de $-J$ son comparables a los de ciertos complejos dinucleares de Cu(II) con puentes *p*-fenilenodiamina, con valores de $-J$ de hasta 70 cm^{-1} , lo que sugiere la existencia de una vía π para la propagación de la interacción de canje en estos últimos.

Tabla II.12. Valores obtenidos para el ajuste de los complejos dinucleares de cobre(II).

Complejo	$J^{[a]}[\text{cm}^{-1}]$	$g_{\text{Cu}}^{[b]}$
(PPh ₄) ₄ [Cu ₂ (ppba) ₂] · 8H ₂ O	-94	2.06
(PPh ₄) ₄ [Cu ₂ (Meppba) ₂] · 8H ₂ O	-124	2.10
(PPh ₄) ₄ [Cu ₂ (Me ₄ ppba) ₂] · 8H ₂ O	-144	2.08

[a] Constante de acoplamiento magnético. [b] Factor de Landé del cobre(II).

Compuestos 1D/2D cobre(II)-manganeso(II).

La representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T para los PCPs [Mn₂Cu₂L₂(H₂O)₆] · $x\text{H}_2\text{O}$ (**14**, **15** y **17**) y (**19**, **21** y **23**) (siendo χ_M la susceptibilidad magnética por unidad Mn^{II}₂Cu^{II}₂ y T la temperatura) se muestra en las Figuras II.53 y II.55, respectivamente. Al enfriar, $\chi_M T$ disminuye para **14**, **15** y **17** presentando valores mínimos a 64, 89 y 60 K, respectivamente. La presencia de este mínimo es característica de un compuesto ferrimagnético. Al bajar más la temperatura, $\chi_M T$ aumenta rápidamente hasta alcanzar un máximo a 6.5, 6.8 y 14.9 K para **14**, **15** y **17**, respectivamente, alcanzándose valores de 26.47 , 28.57 y $185.07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($H = 100 \text{ G}$) para **14**, **15** y **17**, respectivamente.

La representación gráfica de M frente a H a 2.0 K para **14**, **15** y **17** (siendo M la magnetización por unidad Mn^{II}₂Cu^{II}₂ y H el campo magnético aplicado) se muestra en la Figura II.53. Los valores de la magnetización de saturación a 8.0 T son $M_S = 4.97$ (**14**), 7.36 (**15**) y $4.91 N\beta$ (**17**) los cuales son más bajos de lo esperado para un estado $S = 4$ ($M_S = 7.9 N\beta$, con $g_{\text{Mn}} = 2.0$ y $g_{\text{Cu}} = 2.1$) (ec. 15) resultante del acoplamiento ferromagnético a través del doble puente *m*-fenileno entre dos pares de unidades CuMn, acopladas entre ellas antiferromagnéticamente a través del ligando oxamato.

Las medidas de la susceptibilidad magnética AC imaginaria (χ_M'') en función de la temperatura para los PCPs **14**, **15** y **17**, se muestran en la Figura II.54. En todos los casos se observa la aparición de señales fuera de fase (χ_M''), con máximos a 8.5

(14), 5.0 (15) y 20.0 K (17) cuya posición es independiente de la frecuencia (10–1400 Hz).

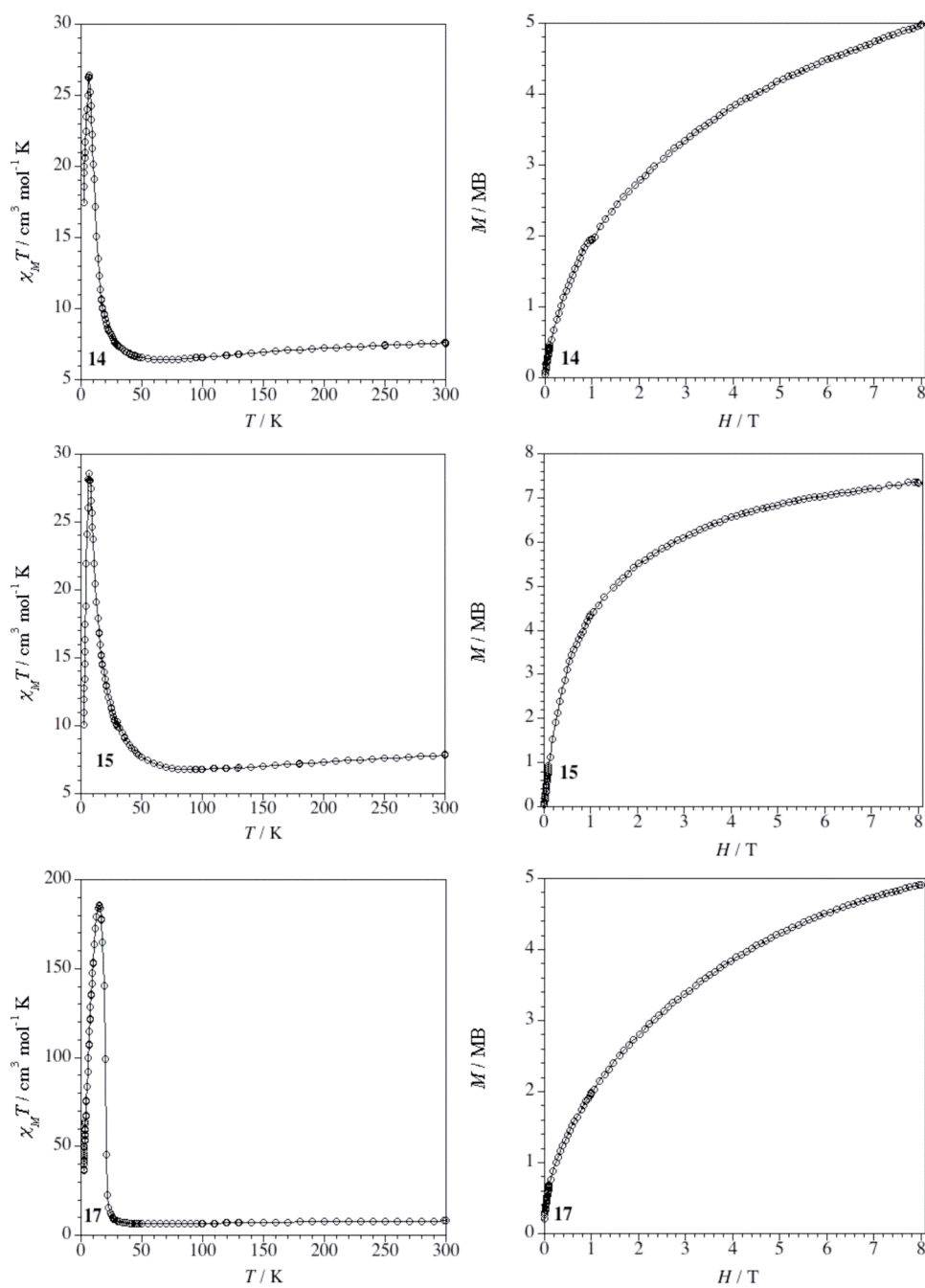


Figura II.53. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T (izquierda) y de M frente a H (derecha) de los compuestos 14, 15 y 17.

Éstos máximos en la señal imaginaria (χ_M''), aparecen como consecuencia de las interacciones ferromagnéticas que tienen lugar entre los diferentes planos $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2$, lo que origina un orden ferromagnético tridimensional en los PCPs **14**, **15** y **17**.

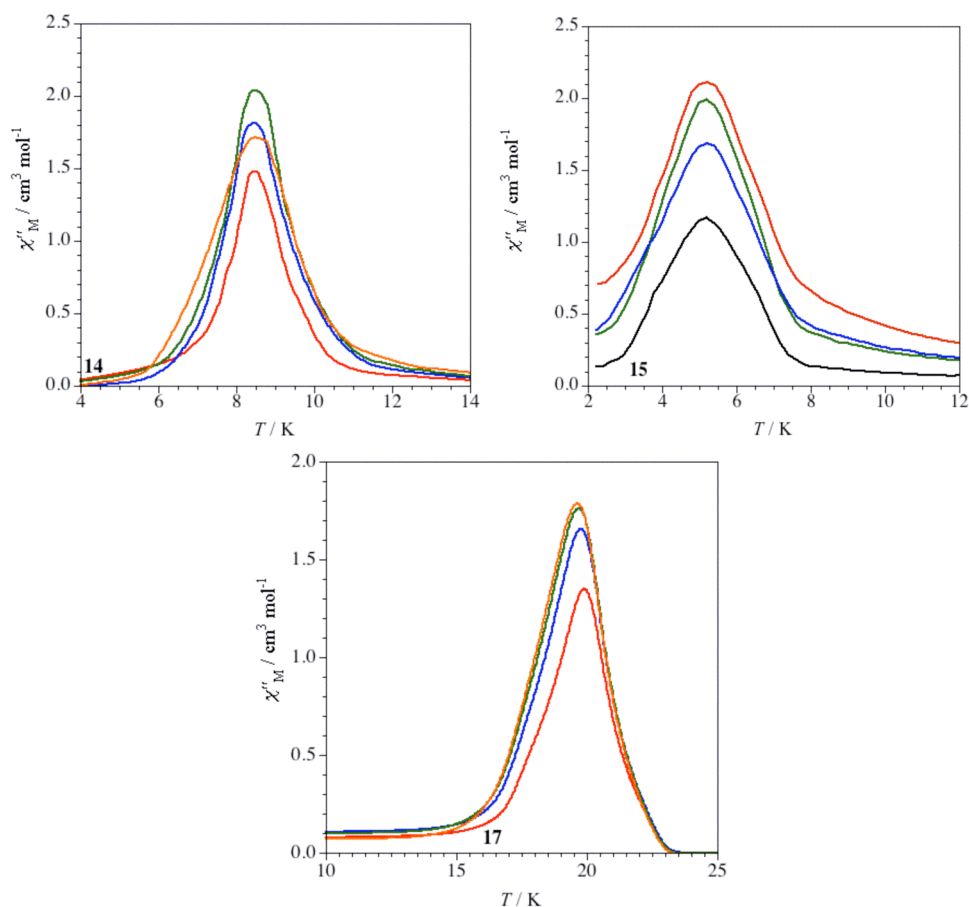


Figura II.54. Representación gráfica de χ_M'' frente a T para los PCPs **14**, **15** y **17** a diferentes frecuencias de campo oscilante.

Por otra parte, en la serie análoga de compuestos con los ligandos ppba y sus derivados metilados correspondientes **19**, **21** y **23**, $\chi_M T$ disminuye de forma continua hasta casi desaparecer a 2.0 K, donde alcanzan un valor igual a 2.10, 0.56 y 0.77 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ para **19**, **21** y **23** (Figura II.55). El comportamiento global antiferromagnético observado en estos compuestos es consecuencia directa de la fuerte interacción antiferromagnética entre los iones Cu^{II} a través del doble puente *p*-fenileno debido al conocido mecanismo de polarización de espín fruto del patrón de sustitución *para*,⁶⁴ la cual cancela el espín dentro de la doble cadena, dando como resultado un estado fundamental no magnético para cada plano $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_2$ de esta serie de compuestos.

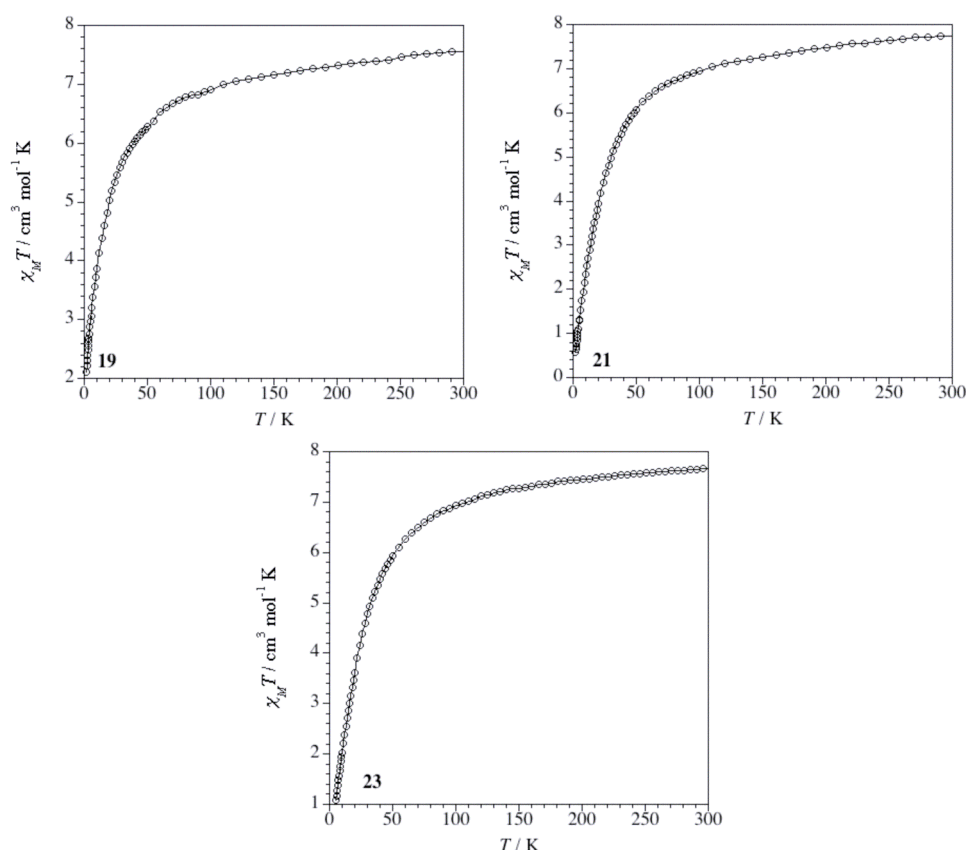


Figura II.55. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T de los compuestos **19**, **21** y **23**.

La representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T para **25** y **26** revela un comportamiento magnético totalmente diferente para ambos compuestos (siendo χ_M la susceptibilidad magnética molar por unidad de Cu_2Mn_3 (**25**) o Cu_2Mn_2 (**26**) y T la temperatura), como se observa en la Figura II.56. Los valores de $\chi_M T$ a temperatura ambiente de 2.34 (**25**) y 2.48 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ (**26**), respectivamente, son menores de lo esperado para la suma de las contribuciones de dos iones Cu^{II} con geometría pirámide cuadrada y tres (**25**) o dos (**26**) iones Mn^{II} de geometría octaédrica ($\chi_M T = 13.91$ (**25**) y 9.54 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ (**26**) con $g_{\text{Mn}} = 2.0$; $g_{\text{Cu}} = 2.1$; $S_{\text{Mn}} = 5/2$ y $S_{\text{Cu}} = 1/2$).

La representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T para **25** muestra como el valor de $\chi_M T$ disminuye con la temperatura hasta presentar un mínimo a 95 K, siendo éste característico de un compuesto ferrimagnético, tal y como ya se ha descrito previamente en otras cadenas cobre(II)-manganeso(II) con puente oxamato (Capítulo I). Posteriormente al enfriar, el valor de $\chi_M T$ aumenta rápidamente hasta alcanzar un valor máximo de 272.68 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ($H = 100 \text{ G}$) a 5.0 K aproximadamente, debido a los efectos de saturación. En este compuesto, si bien debe existir una interacción ferromagnética moderada entre los iones Cu^{II} a través del doble puente *m*-fenileno (mecanismo de polarización de espín),⁶⁴ ésta se

encuentra enmascarada por la fuerte interacción antiferromagnética entre los iones Cu^{II} y Mn^{II} a través del puente oxamato, dando como resultado un compuesto ferrimagnético.

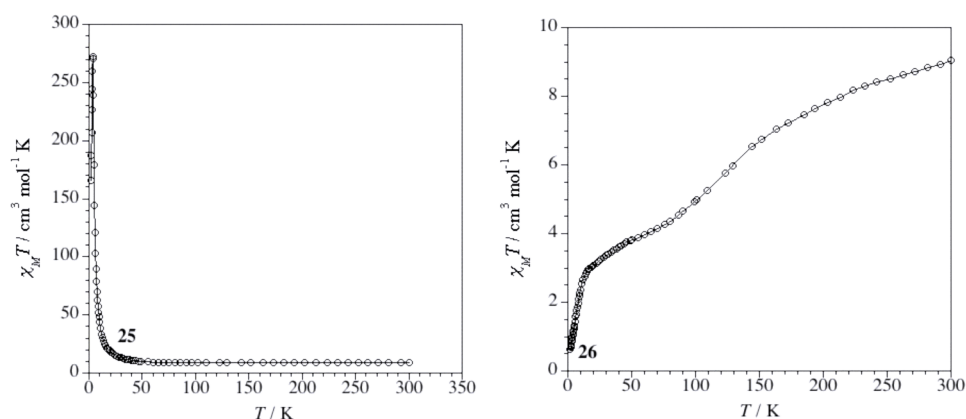


Figura II.56. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T de los compuestos **25** (izquierda) y **26** (derecha).

Por el contrario, en el compuesto **26** se observa una disminución continua del valor de $\chi_M T$ al enfriar hasta casi desaparecer a 2.0 K, donde alcanza un valor igual a $0.83 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (Figura II.56). Este comportamiento magnético es el esperado en compuestos antiferromagnéticos, y aparece como consecuencia de la fuerte interacción antiferromagnética *intercadena* que se establece entre los átomos de manganeso(II) de las dobles cadenas vecinas a través del puente carboxilato monoatómico y que domina sobre la más débil interacción ferromagnética entre los iones Cu^{II} a través del doble puente *m*-fenileno.

Compuestos bidimensionales cobalto(II)–cobre(II).

La representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T para los PCPs $[\text{Co}_2\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (**16** y **18**, L = derivado *mpba*) y (**20**, **22** y **24**, L = derivado *ppba*) (siendo χ_M la susceptibilidad magnética por unidad $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_2$ y T la temperatura) se muestra en las Figuras II.57 y II.60, respectivamente. Los valores de $\chi_M T$ a temperatura ambiente varían en el intervalo $4.40\text{--}5.79 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, siendo más bajos de lo esperado para la suma de las contribuciones de dos átomos de Cu^{II} cuadrados ($\chi_M T = 0.40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para $S_{\text{Cu}} = 1/2$ con $g = 2.10$) y dos átomos de Co^{II} octaédricos de espín alto con un estado fundamental orbitalmente degenerado 4T_1 ($\chi_M T \approx 2.5\text{--}3.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para $S_{\text{Co}} = 3/2$ y $L_{\text{Co}} = 1$) aislados magnéticamente (ec. 17).

Al enfriar, $\chi_M T$ de **16** y **18** disminuye presentando valores mínimos a 69 y 43 K, respectivamente. La presencia de este mínimo es característica de un compuesto ferrimagnético. Al bajar más la temperatura, $\chi_M T$ aumenta rápidamente alcanzando valores de 13.35 y $83.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($H = 100 \text{ G}$) a 10.0 y 8.19 K para **16** y **18**, respectivamente.

La representación gráfica de M frente a H a 2.0 K para **16** y **18** (siendo M la magnetización por unidad $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_2$ y H el campo magnético aplicado) se muestra en la Figura II.57. El valor de la magnetización de saturación a 5.0 T es $M_s = 2.25$ (**16**) y $2.05 N\beta$ (**18**) el cual es similar al esperado para el acoplamiento

ferromagnético a través del doble puente *m*-fenileno entre dos pares de unidades CuCo, acopladas a su vez antiferromagnéticamente a través de los ligandos oxamato [Co^{II} ($S_{\text{eff}} = 1/2$, $g_{\text{eff}} = 4.2$) y el ión Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.1$) (ec. 18)].

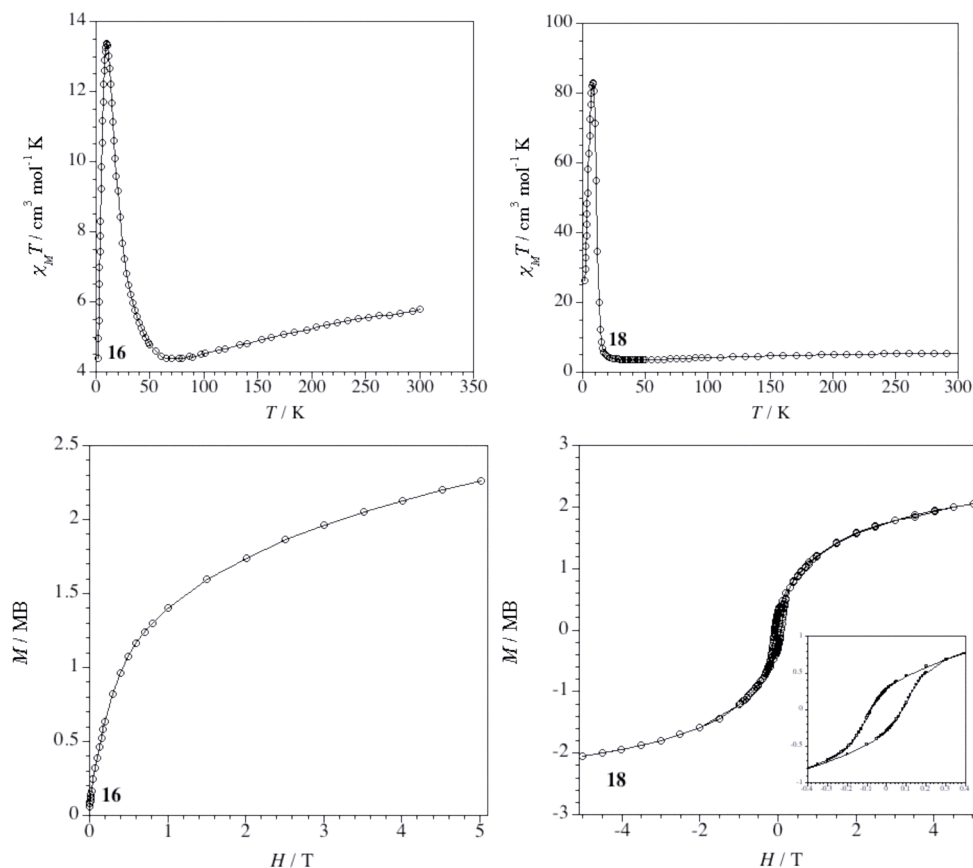


Figura II.57. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T (arriba) y de M frente a H (abajo) de los compuestos **16** y **18**.

Las medidas de la susceptibilidad magnética AC imaginaria (χ_M'') en función de la temperatura para **16** y **18**, se muestran en la Figura II.58. En ambos casos se observa la aparición de señales fuera de fase (χ_M''), observándose máximos de χ_M'' moderadamente dependientes de la frecuencia (10–1400 Hz) a 5.04–5.97 K (**16**) y 7.92–9.10 K (**18**). En ambos casos, la variación observada de la temperatura del máximo ($T_{\text{máx}}$) de χ_M'' con la frecuencia del campo oscilante (10–1400 Hz) indica efectos de relajación magnética lenta característicos de un comportamiento de vidrio de espín.

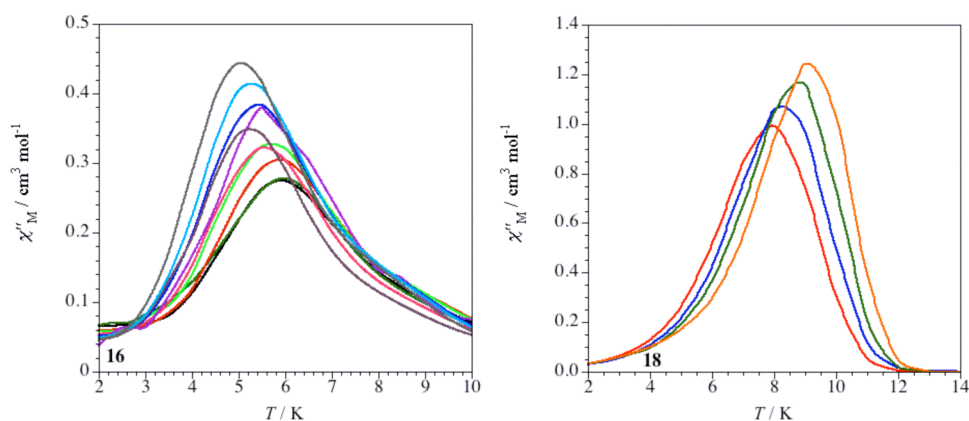


Figura II.58. Representación gráfica de χ''_M frente a T para **16** y **18** a diferentes frecuencias de campo oscilante.

La variación de los tiempos de relajación (τ) con la temperatura en **16** y **18** sigue una ley de Arrhenius [$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$] (Figura II.59), característica de un mecanismo activado térmicamente, estando los valores que se obtienen de τ_0 y de E_a (Tabla II.13) para **16** y **18** fuera del intervalo esperado para un único proceso de relajación, y similares a los observados para vidrios de espín en la literatura.

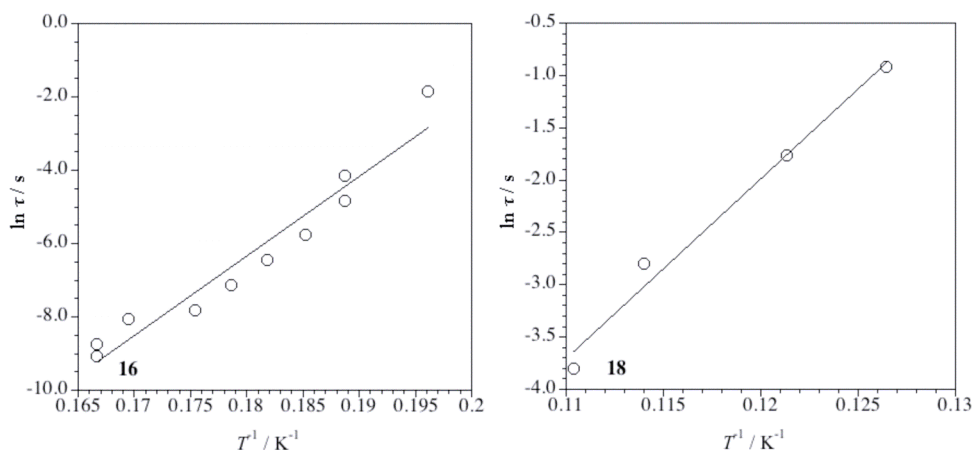


Figura II.59. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para los compuestos **16** y **18** a diferentes frecuencias de campo oscilante.

En el caso de los compuestos **20**, **22** y **24**, $\chi_M T$ disminuye con la temperatura. Mientras que para **20** este decrecimiento es continuo, para **22** y **24** se observa una incipiente meseta o “plateau”; la cual se observa más claramente en **24** (Figura II.60). El comportamiento global antiferromagnético observado en todos los compuestos descritos, es consecuencia por un lado de la fuerte interacción antiferromagnética existente entre los iones Cu^{II} a través del doble puente *p*-fenileno (mecanismo de polarización de espín),⁶⁴ y por otro lado, de la interacción antiferromagnética entre los iones Co^{II} y Cu^{II} a través del puente oxamato. No obstante la meseta que se observa para **22** y **24** en la representación gráfica de $\chi_M T$

frente a T , la cual se aprecia mejor en la representación de χ_M frente a T (recuadro de la Figura II.60), como un cambio de pendiente, podría deberse a interacciones

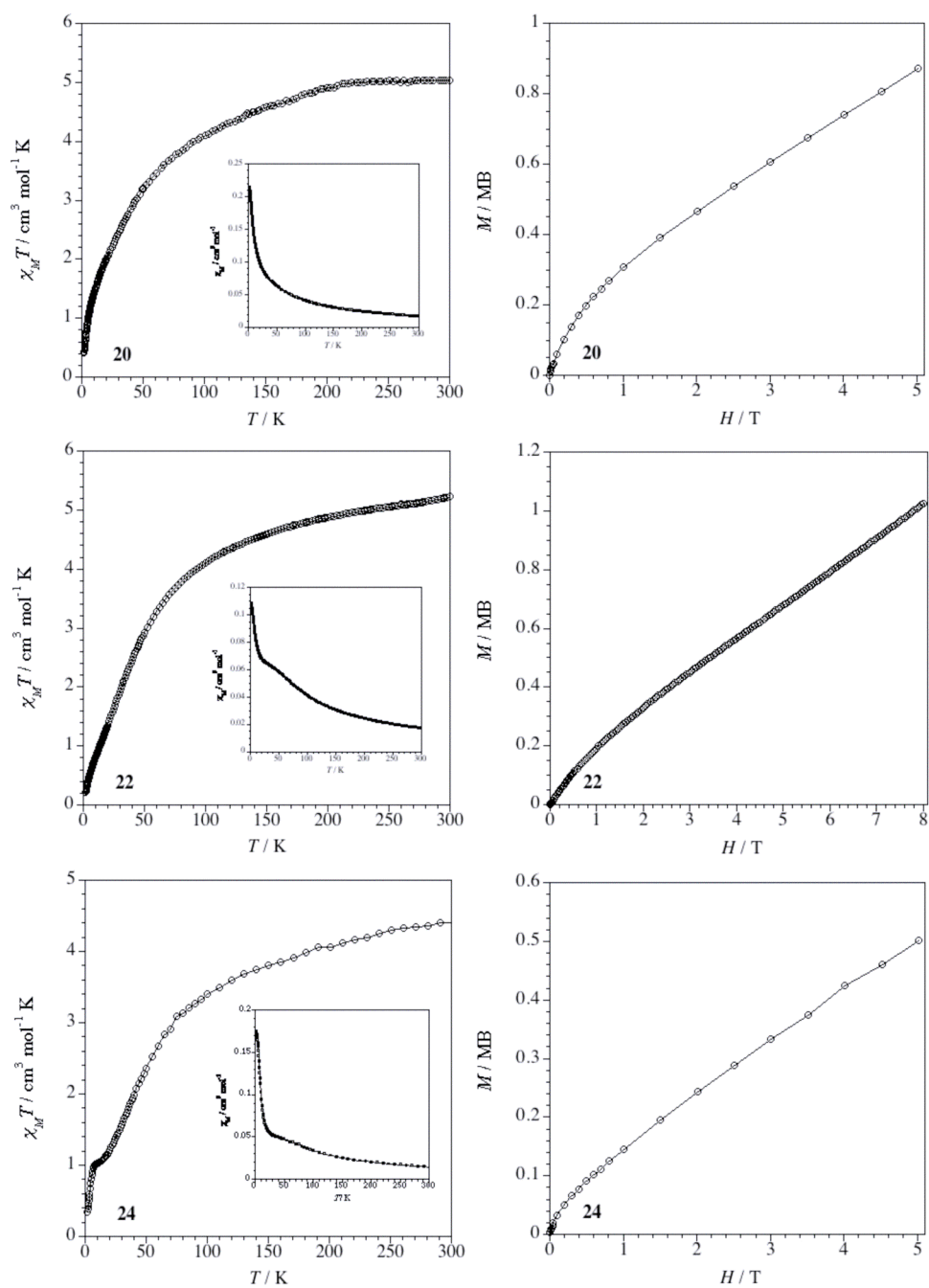


Figura II.60. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T (izquierda) y de M frente a H (derecha) de los compuestos 20, 22 y 24.

antiferromagnéticas no compensadas entre los planos, también conocido como “spin-canting”, generando un momento magnético total en el compuesto diferente de cero. Finalmente, en el compuesto **20**, aunque no se aprecie ningún cambio de pendiente en la representación gráfica de χ_M frente a T , el momento magnético total del compuesto tampoco se acaba anulando.

La representación gráfica de M frente a H a 2.0 K para **20**, **22** y **24** (siendo M la magnetización por unidad $\text{Co}^{II}_2\text{Cu}^{II}_2$ y H el campo magnético aplicado) se muestra en la Figura II.60. El valor de la magnetización de saturación a 5.0 T, $M_S = 0.87$ (**20**), 1.03 (**22**) y $0.50 N\beta$ (**24**), es diferente de cero como consecuencia de la interacción antiferromagnética no compensada entre los planos vecinos $\text{Co}^{II}_2\text{Cu}^{II}_2$.

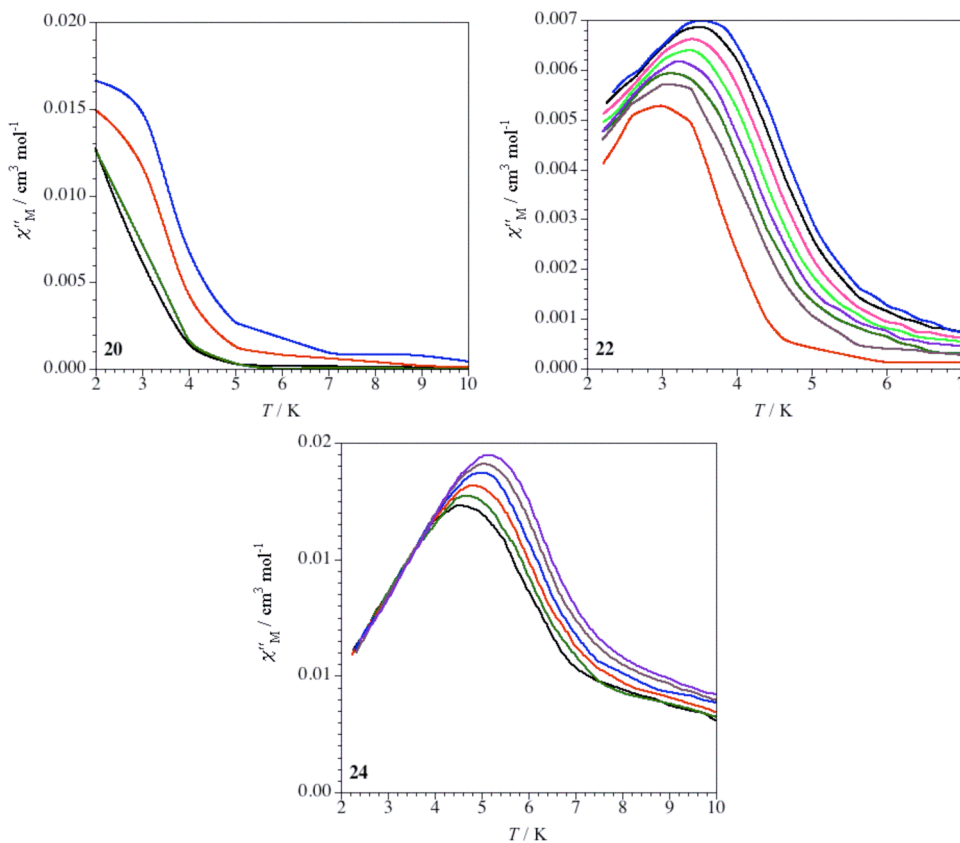


Figura II.61. Representación gráfica de χ_M'' frente a T para **20**, **22** y **24** a diferentes frecuencias de campo oscilante.

El “spin-canting” que sugiere la representación de la susceptibilidad magnética DC, se confirma en las medidas de la susceptibilidad magnética AC imaginaria (χ_M'') en función de la temperatura para **20**, **22** y **24**, tal y como se muestra en la Figura II.61. En todos los casos se observa la aparición de señales fuera de fase (χ_M''), observándose únicamente máximos de la señal χ_M'' por encima de 2.0 K a 2.98–3.61 K y 4.56–5.16 K para **22** y **24**, respectivamente. En ambos casos, la variación observada de la temperatura del máximo ($T_{\text{máx}}$) de χ_M'' con la frecuencia

del campo oscilante (10–1400 Hz) indica efectos de relajación magnética lenta característicos de un comportamiento de vidrio de espín.

La variación de los tiempos de relajación (τ) con la temperatura en **22** y **24** sigue una ley de Arrhenius [$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$] (Figura II.62), característica de un mecanismo activado térmicamente, estando los valores que se obtienen de τ_0 y de E_a (Tabla II.13) para **22** y **24** fuera del intervalo esperado para un único proceso de relajación, siendo por tanto característicos de vidrios de espín.

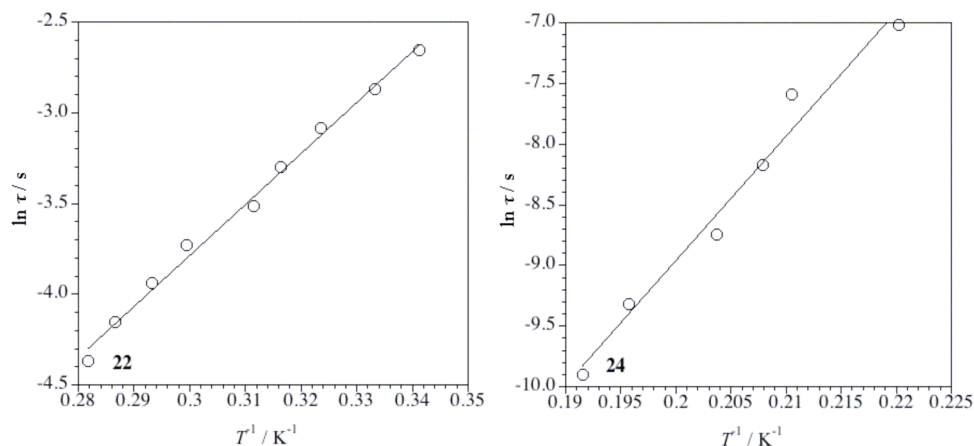


Figura II.62. Representación gráfica de $\ln \tau$ frente a $1/T$ para los compuestos **22** y **24** a diferentes frecuencias de campo oscilante.

Tabla II.13. Datos magnéticos AC para los planos cobalto(II)–cobre(II).

Comp.	$\tau_0^{[a]}$ [s]	$E_a^{[b]}$ [cm ⁻¹]
16	1.73×10^{-20}	151.3
18	2.47×10^{-23}	119.5
22	6.67×10^{-13}	19.4
24	3.74×10^{-30}	71.1

[a] Factor preexponencial. [b] Barrera de Energía.

II.B.5. Conclusiones.

En resumen, se han sintetizado dos nuevas familias de PCPs bidimensionales heterobimetálicos de fórmula general $[M_2Cu_2L_2(H_2O)_6] \cdot xH_2O$ ($M = Mn$ y Co ; $L = mpba$, Mempba, Me₃mpba, ppba, Meppba y Me₄ppba) utilizando la estrategia del complejo como ligando en la que una serie de precursores dinucleares de cobre(II) $[Cu_2L_2]^{4-}$ [$L = Me_xmpba$ y Me_xppba] actúan como ligandos tetrakis(didentados) frente a diferentes iones metálicos [manganeso(II) y cobalto(II)]. Por otra parte, se obtuvieron 2 nuevos polímeros de coordinación 1D y 2D de fórmulas $\{[Mn_4(H_2mpba)_4(H_2O)_{12}][Mn_8Cu_8(mpba)_8(H_2O)_{24}]\} \cdot 29.5H_2O$ (**25**) y $[Mn_4Cu_4(mpba)_4(H_2O)_9] \cdot 14H_2O$ (**26**), respectivamente, consistentes en dobles

cadenas $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_2$ aisladas (**25**) y planos 2D corrugados (**26**) formados por interacciones coordinativas entre dobles cadenas vecinas. La formación de uno u otro polímero de coordinación se basa en la relación molar $\text{Mn}^{\text{II}}/[\text{Cu}_2(\text{L})_2]^{4-}$ [$\text{L} = \text{mpba}$] empleada.

El aspecto más notable de este capítulo, radica en el hecho de poder controlar en cierto grado las propiedades magnéticas de los polímeros de coordinación mostrados. Así, en función del patrón de sustitución que presente el complejo dinuclear precursor de cobre(II) usado para construir la red del PCP la interacción a través de los ligandos puente empleados será ferro- (patrón de sustitución *meta*) o antiferromagnética (patrón de sustitución *para*-), lo que se transfiere al comportamiento magnético global. De este modo hemos podido trasladar el comportamiento de las unidades Me_xmpba y Me_xppba (ferro- o antiferromagnéticas, respectivamente) a los nuevos PCPs formados como se predecía.

Sin embargo, se ha conseguido cierto control de la interacción magnética en función del patrón de sustitución en los PCPs sintetizados, no ha sido posible conseguir lo mismo, modificando el número de sustituyentes. Así al aumentar el número de sustituyentes metilo sobre el anillo, cabría esperar un aumento en el canje entre los átomos metálicos como consecuencia del efecto inductivo electrónico aportado por los metilos. Ello, sugiere que el mayor o menor número de sustituyentes metilo y los correspondientes efectos de inducción electrónica influyen en menor medida de lo esperado en el canje magnético fruto del mecanismo de polarización de espín.

Se puede concluir que de entre las diferentes estrategias sintéticas descritas en la bibliografía para obtener un control sobre la estructura del PCP formado, así como de sus propiedades físicas, la utilización de métodos racionales de síntesis (estrategia del "complejo como ligando") nos proporcionan una herramienta muy útil y ventajosa respecto a las demás estrategias, para controlar la estructura obtenida y sus propiedades físicas.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Técnicas preparativas.

Todos los productos químicos utilizados eran de alto grado de calidad, y fueron comprados de casas comerciales y usados tal y como se recibieron. Los espectros RMN de ^1H y ^{13}C fueron realizados a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker AC 300 (300.1 MHz), usando $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ como disolvente y como patrón interno (δ 2.50). Los desplazamientos químicos aparecen en δ (ppm) frente al TMS. Los espectros Infrarrojos se realizaron con un espectrofotómetro FTIR Nicolet 5700 utilizando KBr. Los análisis elementales (C, H, N y S) fueron realizados por el servicio de Microanálisis de la Universidad Complutense de Madrid.

Síntesis de Ligandos.

N,N' -1,3-fenileno-bis-oxamato ($\text{H}_2\text{Et}_2\text{mpba}$). Se disolvió 1,3-fenilenodiamina (6.50 g, 60 mmol) en 250 mL de THF en un matraz de fondo redondo de 500 mL. A continuación, se vertió el cloruro de etil oxalilo (14.0 mL, 120 mmol) de golpe, bajo vigorosa agitación a 0°C . La mezcla se mantuvo a reflujo durante 1 h. Después se filtró la mezcla de reacción para eliminar una pequeña cantidad formada de polímero y se evaporó a sequedad la disolución naranja resultante, obteniéndose un abundante sólido blanco que fue recuperado con H_2O , seguidamente se lavó con éter dietílico y se secó a vacío (14.9 g, Rendimiento 80 %).

Análisis calculados para $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ (308) C, 54.55; H, 5.19; N, 9.09. Experimental: C, 54.57; H, 5.18; N, 9.04; RMN ^1H ($\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$) δ 1.32 (t, 6 H, 2 CH_3), 4.31 (q, 4 H, 2 CH_2O), 7.34 (dt, 1 H; H-5 de $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$), 7.50 (dd, 2 H, H-4 y H-6 de $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$), 8.22 (t, 1 H, H-2 de $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$), 10.83 (s, 2 H, 2NH); IR (KBr) 3349 (NH), 3056, 2979 y 2943 (CH), 1725, 1715 y 1698 (CO) cm^{-1} .

2-metil- N,N' -1,3-fenileno-bis-oxamato ($\text{H}_2\text{Et}_2\text{Mempba}$). Se disolvió 2-metil-1,3-fenilenodiamina (7.32 g, 60 mmol) en 250 mL de THF en un matraz de fondo redondo de 500 mL. A continuación, se vertió trietilamina (16.8 mL, 120 mmol) y seguidamente el cloruro de etil oxalilo (14.0 mL, 120 mmol) de golpe, bajo vigorosa agitación a 0°C . La mezcla se mantuvo a reflujo durante 1 h. Después se filtró la mezcla de reacción para eliminar el Et_3NHCl y se evaporó a sequedad la disolución amarilla resultante, obteniéndose un abundante sólido blanco que fue recuperado con H_2O , seguidamente se lavó con éter dietílico y se secó a vacío (17.4 g, Rendimiento 90 %).

Análisis calculados para $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (322) C, 55.90; H, 5.59; N, 8.70. Experimental: C, 55.77; H, 5.09; N, 9.01; RMN ^1H ($\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$) δ 1.31 (t, 6 H, 2 CH_3), 2.03 (s, 3H, CH_3 de (2- CH_3) CH_3), 4.30 (q, 4 H, 2 CH_2O), 7.23 (s, 3 H; H-4, H-5 y H-6 de (2- CH_3) CH_3), 10.42 (s, 2 H de 2NH); IR (KBr) 3249 (NH), 1734 y 1683 (CO) cm^{-1} .

2,4,6-trimetil- N,N' -1,3-fenileno-bis-oxamato ($\text{H}_2\text{Et}_2\text{Me}_3\text{mpba}$). Se disolvió 2,4,6-trimetil-1,3-fenilenodiamina (9.02 g, 60 mmol) en 250 mL de THF en un matraz de fondo redondo de 500 mL. A continuación, se vertió el cloruro de etil oxalilo (14.0 mL, 120 mmol) de golpe, bajo vigorosa agitación a 0°C . La mezcla se mantuvo a reflujo durante 1 h. Después se filtró la mezcla de reacción para eliminar impurezas y se evaporó a sequedad la disolución amarilla resultante, obteniéndose un abundante sólido blanco que se lavó con éter dietílico y se secó a vacío (20.2 g, Rendimiento 96 %).

Análisis calculados para $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ (350) C, 58.27; H, 6.33; N, 8.00. Experimental: C, 57.92; H, 5.88; N, 8.01; RMN ^1H ($\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$) δ 1.34 (t, 6 H, 2 CH_3), 1.95 (s, 3H, CH_3 de (2- CH_3) CH_3), 2.10 (s, 6H, 2 CH_3 de (4- CH_3 y 6- CH_3) C_2H_6), 4.32 (q, 4 H, 2 CH_2O), 7.04 (s, 1 H; H-5), 10.38 (s, 2 H de 2NH); IR (KBr) 3237 (NH), 1751, 1733 y 1692 (CO) cm^{-1} .

N,N' -1,4-fenileno-bis-oxamato ($\text{H}_2\text{Et}_2\text{ppba}$). Se disolvió 1,4-fenilenodiamina (6.50 g, 60 mmol) en 150 mL de THF en un matraz de fondo redondo de 250 mL. A continuación, se vertió el cloruro de etil oxalilo (14.0 mL, 120 mmol) de golpe, bajo vigorosa agitación a 0°C . La mezcla se llevó a reflujo

durante 1 h, obteniéndose un abundante sólido gris que se recogió filtrando después de enfriar, fue lavado con éter dietílico y secado a vacío (15.7 g, Rendimiento 85 %).

Análisis calculados para $C_{14}H_{16}N_2O_6$ (308) C, 54.55; H, 5.19; N, 9.09. Experimental: C, 54.42; H, 5.21; N, 9.21; RMN 1H (C_2D_6SO) δ 1.32 (t, 6 H, 2 CH_3), 4.30 (q, 4 H, 2 CH_2O), 7.73 (s, 4 H, $C_6H_4N_2$), 10.82 (s, 2 H, 2 NH); IR (KBr) 3252 (NH), 3056, 2986 y 2943 (CH), 1734 y 1686 (CO) cm^{-1} .

2-metil-*N,N'*-1,4-fenileno-bis-oxamato ($H_2Et_2Meppba$). Se disolvió la sal de sulfato de 2-metil-1,4-fenilenodiamina (13.21 g, 60 mmol) en 250 mL de THF en un matraz de fondo redondo de 500 mL. A continuación, se vertió trietilamina (16.8 mL, 120 mmol) y seguidamente el cloruro de etil oxalilo (14.0 mL, 120 mmol) de golpe, bajo vigorosa agitación a 0 ° C. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 1 h, obteniéndose un abundante sólido blanco que fue recuperado con H_2O para eliminar el Et_3NHSO_4 , seguidamente se lavó con éter dietílico y se secó a vacío (15.5 g, Rendimiento 80 %).

Análisis calculados para $C_{15}H_{18}N_2O_6$ (322) C, 55.90; H, 5.59; N, 8.70. Experimental: C, 55.87; H, 5.29; N, 8.91; RMN 1H (C_2D_6SO) δ 1.28 (t, 6 H, 2 CH_3), 2.18 (s, 3H, CH_3 de (2- CH_3) CH_3), 4.23 (q, 4 H, 2 CH_2O), 7.56 (d, 1 H; H-6), 7.59 (d, 1 H; H-5), 7.63 (s, 1 H; H-3), 10.32 (s, 1 H de NH), 10.80 (s, 1 H de NH); IR (KBr) 3399 (NH), 1732 y 1704 (CO) cm^{-1} .

2,3,5,6-tetrametil-*N,N'*-1,4-fenileno-bis-oxamato ($H_2Et_2Me_4ppba$). Se disolvió 2,3,5,6-tetrametil-1,4-fenilenodiamina (9.86 g, 60 mmol) en 150 mL de THF en un matraz de fondo redondo de 250 mL. A continuación, se vertió el cloruro de etil oxalilo (14.0 mL, 120 mmol) de golpe, bajo vigorosa agitación a 0 ° C. La mezcla se llevó a reflujo durante 1 h, obteniéndose un abundante sólido blanco que se recogió filtrando después de enfriar, fue lavado con éter dietílico y secado a vacío (24.0 g, Rendimiento 91 %).

Análisis calculados para $C_{18}H_{24}N_2O_6$ (364) C, 59.33; H, 6.64; N, 7.68. Experimental: C, 58.98; H, 6.67; N, 7.74; RMN 1H (C_2D_6SO) δ 1.34 (t, 6 H, 2 CH_3), 2.02 (s, 12H, CH_3 de (2- CH_3 , 3- CH_3 , 5- CH_3 y 6- CH_3) C_4H_{12}), 4.32 (q, 4 H, 2 CH_2O), 10.43 (s, 2 H de 2NH); IR (KBr) 3245 (NH), 1728 y 1676 (CO) cm^{-1} .

Síntesis de complejos de cobre(II).

$Na_4[Cu_2(mpb)_2] \cdot 10H_2O$. Se suspendió H_2Et_2mpba (1.54 g, 5 mmol) en 50 mL de H_2O , sobre esta suspensión se vertió una disolución conteniendo NaOH (1.0 g, 22.5 mmol) en 10 mL de H_2O , se agitó hasta disolver completamente el ligando y se comenzó a añadir lentamente otra disolución de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (1.21 g, 5 mmol). Se filtró en papel la disolución verde obtenida para eliminar partículas sólidas en suspensión y se concentró hasta un volumen de 10 mL mediante rotavapor, observándose la aparición de un sólido verde. Este sólido fue aislado por filtración, lavado con MeOH, acetona y éter, y secado a vacío (1.91 g, Rendimiento 85 %).

Análisis calculados para $C_{20}H_{28}Cu_2N_4Na_4O_{22}$ (895) C, 27.94; H, 2.79; N, 6.52. Experimental: C, 27.77; H, 2.62; N, 6.40; IR (KBr) 3423 (OH), 1659 y 1597 (CO) cm^{-1} .

$(PPh_4)_4[Cu_2(mpb)_2] \cdot 4H_2O$. Se disolvió $Na_4[Cu_2(mpb)_2] \cdot 10H_2O$ (1.79 g, 2 mmol) en 50 mL de H_2O . A continuación, se vertió de golpe una disolución de $AgNO_3$ (1.70 g, 10.0 mmol) en 20 mL de H_2O . Tras 15 minutos de agitación vigorosa a 50 ° C se recogió por filtración el sólido aparecido ($Ag_4[Cu_2(mpb)_2]$) y se resuspendió en 50 mL de H_2O , añadiendo entonces PPh_4Cl (3.0 g, 8 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a 50 ° C. Se separó el $AgCl$ formado mediante filtración para obtener una disolución verde oscura transparente. El disolvente fue eliminado mediante rotavapor y el sólido verde claro microcristalino se recogió con éter dietílico y secado a vacío (3.91 g, Rendimiento 92 %).

Análisis calculado para $C_{116}H_{104}Cu_2N_4P_4O_{20}$ (2123) C, 65.56; H, 4.89; N, 2.63. Experimental: C, 65.52; H, 4.23; N, 2.21; IR (KBr) 3441 (OH), 1644 (CO) cm^{-1} .

Na₄[Cu₂(Mempba)₂] · 6H₂O. Se suspendió H₂Et₂Mempba (1.60 g, 5 mmol) en 50 mL de H₂O, sobre esta suspensión se vertió una disolución conteniendo NaOH (1.0 g, 25 mmol) en 10 mL de H₂O, se agitó hasta disolver completamente el ligando y se comenzó a añadir lentamente otra disolución de Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (1.21 g, 5 mmol). Se filtró en papel la disolución verde obtenida para eliminar partículas sólidas en suspensión y se concentró hasta un volumen de 10 mL mediante rotavapor, observándose la aparición de un sólido verde. Este sólido fue aislado por filtración, lavado con MeOH, acetona y éter, y secado a vacío (1.91 g, Rendimiento 90 %).

Análisis calculados para C₂₂H₂₄Cu₂N₄Na₄O₁₈ (850) C, 31.03; H, 2.84; N, 6.58. Experimental: C, 30.87; H, 2.89; N, 6.50; IR (KBr) 3420 (OH), 1638 y 1613 (CO) cm⁻¹.

(NBu₄)₄[Cu₂(Mempba)₂] · 4H₂O. Se suspendió H₂Et₂Mempba (1.60 g, 5 mmol) en 50 mL de H₂O, sobre esta suspensión se vertió una disolución de NBu₄OH 1 M (25 mL, 25 mmol), se agitó hasta disolver completamente el ligando y se comenzó a añadir lentamente otra disolución de CuCl₂ · 2H₂O (0.85 g, 5 mmol) en 10 mL de H₂O obteniéndose una disolución de color verde, se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión y se evaporó el MeOH adicionado con la base. Seguidamente se extrajo con CH₂Cl₂, la fase orgánica fue separada de la mezcla, lavada dos veces con H₂O y secada con MgSO₄ para dar una disolución azul intenso. El disolvente se eliminó con el rotavapor y el sólido azul resultante se recuperó con acetona. Finalmente se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (3.60 g, Rendimiento 85 %).

Análisis calculados para C₈₆H₁₆₄Cu₂N₈O₁₆ (1691) C, 61.00; H, 9.76; N, 6.62. Experimental: C, 61.55; H, 9.67; N, 6.55; IR (KBr) 3422 (OH), 1647 y 1614 (CO) cm⁻¹.

Na₄[Cu₂(Me₃mpba)₂] · 9H₂O. Se suspendió H₂Et₂Me₃mpba (1.75 g, 5 mmol) en 50 mL de H₂O, sobre esta suspensión se vertió una disolución conteniendo NaOH (1.0 g, 25 mmol) en 10 mL de H₂O, se agitó hasta disolver completamente el ligando y se comenzó a añadir lentamente otra disolución de Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (1.21 g, 5 mmol). Se filtró en papel la disolución verde obtenida para eliminar partículas sólidas en suspensión y se concentró hasta un volumen de 10 mL mediante rotavapor, observándose la aparición de un sólido verde. Este sólido fue aislado por filtración, lavado con MeOH, acetona y éter, y secado a vacío (2.09 g, Rendimiento 87 %).

Análisis calculados para C₂₆H₃₈Cu₂N₄Na₄O₂₁ (960) C, 32.47; H, 3.98; N, 5.83. Experimental: C, 32.94; H, 4.03; N, 5.84; IR (KBr) 3415 (OH), 1654 (CO) cm⁻¹.

K₄[Cu₂(Me₃mpba)₂] · 3H₂O. Se suspendió H₂Et₂Me₃mpba (1.75 g, 5 mmol) en 50 mL de H₂O, sobre esta suspensión se vertió una disolución conteniendo KOH (1.4 g, 25 mmol) en 10 mL de H₂O, se agitó hasta disolver completamente el ligando y se comenzó a añadir lentamente otra disolución de Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (1.21 g, 5 mmol). Se filtró en papel la disolución verde obtenida para eliminar partículas sólidas en suspensión y se concentró hasta un volumen de 10 mL mediante rotavapor, observándose la aparición de un sólido verde. Este sólido fue aislado por filtración, lavado con MeOH, acetona y éter, y secado a vacío (1.76 g, Rendimiento 77 %).

Análisis calculados para C₂₆H₂₆Cu₂N₄K₄O₁₅ (916) C, 34.02; H, 2.85; N, 6.10. Experimental: C, 33.95; H, 2.83; N, 6.49; IR (KBr) 3418 (OH), 1647 (CO) cm⁻¹.

(NBu₄)₄[Cu₂(Me₃mpba)₂] · 5H₂O. Se suspendió H₂Et₂Me₃mpba (1.75 g, 5 mmol) en 50 mL de H₂O, sobre esta suspensión se vertió una disolución de NBu₄OH 1 M (25 mL, 25 mmol), se agitó hasta disolver completamente el ligando y se comenzó a añadir lentamente otra disolución de CuCl₂ · 2H₂O (0.85 g, 5 mmol) en 10 mL de H₂O obteniéndose una disolución de color verde, se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión y se evaporó el MeOH adicionado con la base. Seguidamente se extrajo con CH₂Cl₂, la fase orgánica fue separada de la mezcla, lavada dos veces con H₂O y secada con MgSO₄ para dar una disolución azul intenso. El disolvente se eliminó con el rotavapor y el sólido azul resultante se recuperó con acetona. Finalmente se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (3.44 g, Rendimiento 78 %).

Análisis calculados para $C_{90}H_{174}Cu_2N_8O_{17}$ (1765) C, 61.16; H, 9.92; N, 6.34. Experimental: C, 61.11; H, 9.63; N, 6.31; IR (KBr) 3419 (OH), 1636 y 1617 (CO) cm^{-1} .

$Li_4[Cu_2(ppba)_2] \cdot 10H_2O$. Se suspendió H_2Et_2ppba (1.54 g, 5 mmol) en 50 mL de H_2O en un vaso de precipitados de 100 mL. Por otro lado se disolvió $LiOH \cdot H_2O$ (1.05 g, 25 mmol) en 25 mL de H_2O y se adicionó de golpe sobre el ligando. Después de agitar 15 minutos a T ambiente se consiguió la disolución completa del ligando. A continuación, se adicionó gota a gota una disolución de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (1.20 g, 5 mmol) en 25 mL de agua sobre la anterior. La disolución verde esmeralda resultante fue filtrada a papel para eliminar las partículas sólidas restantes, se concentró mediante rotavapor hasta quedar solamente 20 mL de disolución y un sólido de color verde abundante. El sólido verde fue recogido por filtración, lavado con acetona y éter dietílico y finalmente secado a vacío. Una segunda fracción de producto se obtuvo a partir de la disolución filtrada al hacer una difusión lenta en MeOH (1.56 g, Rendimiento 75 %).

Análisis calculados para $C_{20}H_{28}Cu_2N_4Li_4O_{22}$ (831) C, 28.88; H, 3.37; N, 6.74. Experimental: C, 28.75; H, 3.28; N, 6.67; IR (KBr) 3500, 3465 y 3392 (OH), 1624 y 1616 (CO) cm^{-1} .

$(PPh_4)_4[Cu_2(ppba)_2] \cdot 8H_2O$. Se disolvió $Li_4[Cu_2(ppba)_2] \cdot 10H_2O$ (1.66 g, 2 mmol) en 50 mL de H_2O . A continuación, se vertió de golpe una disolución de $AgNO_3$ (1.70 g, 10 mmol) en 20 mL de H_2O . Tras 15 minutos de agitación vigorosa a 50 ° C se recogió por filtración el sólido aparecido ($Ag_4[Cu_2(ppba)_2]$) y se resuspendió en 50 mL de H_2O , añadiendo entonces PPh_4Cl (3.0 g, 8 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a 50 ° C. Se separó el $AgCl$ formado mediante filtración para obtener una disolución verde oscura transparente. El disolvente fue eliminado mediante rotavapor y el sólido verde oscuro microcristalino se recogió con éter dietílico y secado a vacío (4.17 g, Rendimiento 95 %).

Análisis calculados para $C_{116}H_{104}Cu_2N_4P_4O_{20}$ (2123): C, 65.56; H, 4.89; N, 2.63. Experimental: C, 65.65; H, 4.82; N, 2.47; IR (KBr) 3473 y 3426 (OH), 1644 y 1603 (CO) cm^{-1} .

$(NBu_4)_4[Cu_2(ppba)_2] \cdot 5H_2O$. Se suspendió H_2Et_2ppba (1.54 g, 5 mmol) en 50 mL de H_2O , sobre esta suspensión se vertió una disolución de NBu_4OH 1 M (25 mL, 25 mmol), se agitó hasta disolver completamente el ligando y se comenzó a añadir lentamente otra disolución de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.85 g, 5 mmol) en 10 mL de H_2O obteniéndose una disolución de color verde, se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión y se evaporó el MeOH adicionado con la base. Seguidamente se extrajo con CH_2Cl_2 , la fase orgánica fue separada de la mezcla, lavada dos veces con H_2O y secada con $MgSO_4$ para dar una disolución azul intenso. El disolvente se eliminó con el rotavapor y el sólido azul resultante se recuperó con acetona. Finalmente se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (3.61 g, Rendimiento 86 %).

Análisis calculados para $C_{84}H_{162}Cu_2N_8O_{17}$ (1681) C, 59.94; H, 9.70; N, 6.66. Experimental: C, 61.06; H, 10.09; N, 6.01; IR (KBr) 3417 (OH), 1630 y 1609 (CO) cm^{-1} .

$Li_4[Cu_2(Meppba)_2] \cdot 8H_2O$. Se suspendió $H_2Et_2Meppba$ (1.61 g, 5 mmol) en 50 mL de H_2O en un vaso de precipitados de 100 mL. Por otro lado se disolvió $LiOH \cdot H_2O$ (1.05 g, 25 mmol) en 25 mL de H_2O y se adicionó de golpe sobre el ligando. Después de agitar 15 minutos a temperatura ambiente se consiguió la disolución completa del ligando. A continuación, se adicionó gota a gota una disolución de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (1.20 g, 5 mmol) en 25 mL de agua sobre la anterior. La disolución verde esmeralda resultante fue filtrada a papel para eliminar las partículas sólidas restantes, se concentró mediante rotavapor hasta quedar solamente 20 mL de disolución y un sólido de color verde abundante. El sólido verde fue recogido por filtración, lavado con acetona y éter dietílico y finalmente secado a vacío. Una segunda fracción de producto se obtuvo a partir de la disolución filtrada al hacer una difusión lenta en MeOH (1.75 g, Rendimiento 85 %).

Análisis calculados para $C_{22}H_{28}Cu_2N_4Li_4O_{20}$ (822) C, 32.09; H, 3.43; N, 6.80. Experimental: C, 31.34.75; H, 3.20; N, 6.89; IR (KBr) 3505 y 3460 (OH), 1618 (CO) cm^{-1} .

(PPh₄)₄[Cu₂(Meppba)₂] · 8H₂O. Se disolvió Li₄[Cu₂(Meppba)₂] · 10H₂O (1.64 g, 2 mmol) en 50 mL de H₂O. A continuación, se vertió de golpe una disolución de AgNO₃ (1.70 g, 10 mmol) en 20 mL de H₂O. Tras 15 minutos de agitación vigorosa a 50 ° C se recogió por filtración el sólido aparecido (Ag₄[Cu₂(Meppba)₂]) y se resuspendió en 50 mL de H₂O, añadiendo entonces PPh₄Cl (3.0 g, 8 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a 50 ° C. Se separó el AgCl formado mediante filtración para obtener una disolución verde oscura transparente. El disolvente fue eliminado mediante rotavapor y el sólido verde oscuro microcristalino se recogió con éter dietílico y secado a vacío (3.79 g, Rendimiento 88 %).

Análisis calculados para C₁₁₈H₁₀₈Cu₂N₄P₄O₂₀ (2151): C, 65.82; H, 5.06; N, 2.60. Experimental: C, 65.45; H, 4.99; N, 2.77; IR (KBr) 3425 (OH), 1642 y 1617 (CO) cm⁻¹.

(NBu₄)₄[Cu₂(Meppba)₂] · 3H₂O. Se suspendió H₂Et₂Meppba (1.61 g, 5 mmol) en 50 mL de H₂O, sobre esta suspensión se vertió una disolución de NBu₄OH 1 M (25 mL, 25 mmol), se agitó hasta disolver completamente el ligando y se comenzó a añadir lentamente otra disolución de CuCl₂ · 2H₂O (0.85 g, 5 mmol) en 10 mL de H₂O obteniéndose una disolución de color verde, se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión y se evaporó el MeOH adicionado con la base. Seguidamente se extrajo con CH₂Cl₂, la fase orgánica fue separada de la mezcla, lavada dos veces con H₂O y secada con MgSO₄ para dar una disolución azul intenso. El disolvente se eliminó con el rotavapor y el sólido azul resultante se recuperó con acetona. Finalmente se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (3.26 g, Rendimiento 78 %).

Análisis calculados para C₈₆H₁₆₂Cu₂N₈O₁₅ (1673) C, 61.65; H, 9.75; N, 6.69. Experimental: C, 61.53; H, 9.61; N, 6.51; IR (KBr) 3421 (OH), 1638 (CO) cm⁻¹.

Li₄[Cu₂(Me₄ppba)₂] · 9H₂O. Se suspendió H₂Et₂Me₄ppba (1.82 g, 5 mmol) en 50 mL de H₂O en un vaso de precipitados de 100 mL. Por otro lado se disolvió LiOH · H₂O (1.05 g, 25 mmol) en 25 mL de H₂O y se adicionó de golpe sobre el ligando. Después de agitar 15 minutos a temperatura ambiente se consiguió la disolución completa del ligando. A continuación, se adicionó gota a gota una disolución de Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (1.20 g, 5 mmol) en 25 mL de agua sobre la anterior. La disolución verde esmeralda resultante fue filtrada a papel para eliminar las partículas sólidas restantes, se concentró mediante rotavapor hasta quedar solamente 20 mL de disolución y un sólido de color verde abundante. El sólido verde fue recogido por filtración, lavado con acetona y éter dietílico y finalmente secado a vacío. Una segunda fracción de producto se obtuvo a partir de la disolución filtrada al hacer una difusión lenta en MeOH (1.94 g, Rendimiento 84 %).

Análisis calculados para C₂₈H₄₂Cu₂N₄Li₄O₂₁ (924) C, 36.34; H, 4.57; N, 6.05. Experimental: C, 36.63; H, 4.40; N, 6.03; IR (KBr) 3473 (OH), 1634 y 1605 (CO) cm⁻¹.

K₄[Cu₂(Me₄ppba)₂] · 5H₂O. Se suspendió H₂Et₂Me₄ppba (1.82 g, 5 mmol) en 50 mL de H₂O en un vaso de precipitados de 100 mL. Por otro lado se disolvió KOH (1.4 g, 25 mmol) en 25 mL de H₂O y se adicionó de golpe sobre el ligando. Después de agitar 15 minutos a temperatura ambiente se consiguió la disolución completa del ligando. A continuación, se adicionó gota a gota una disolución de Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (1.20 g, 5 mmol) en 25 mL de agua sobre la anterior. La disolución verde esmeralda resultante fue filtrada a papel para eliminar las partículas sólidas restantes, se concentró mediante rotavapor hasta quedar solamente 20 mL de disolución y un sólido de color verde abundante. El sólido verde fue recogido por filtración, lavado con acetona y éter dietílico y finalmente secado a vacío. Una segunda fracción de producto se obtuvo a partir de la disolución filtrada al hacer una difusión lenta en MeOH (1.96 g, Rendimiento 80 %).

Análisis calculados para C₂₈H₃₄Cu₂N₄K₄O₁₇ (980) C, 34.24; H, 3.49; N, 5.70. Experimental: C, 33.80; H, 3.29; N, 5.58; IR (KBr) 3423 (OH), 1651(CO) cm⁻¹.

(EtPPh₃)₄[Cu₂(Me₄ppba)₂] · CH₃CN · 10H₂O. Se disolvió Li₄[Cu₂(Me₄ppba)₂] · 9H₂O (1.85 g, 2 mmol) en 50 mL de H₂O. A continuación, se vertió de golpe una disolución de AgNO₃ (1.70 g, 10 mmol) en 20

mL de H₂O. Tras 15 minutos de agitación vigorosa a 50 ° C se recogió por filtración el sólido aparecido (Ag₄[Cu₂(Me₄ppba)₂]) y se resuspendió en 50 mL de H₂O, añadiendo entonces EtPPh₃Cl (2.61 g, 8 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a 50 ° C. Se separó el AgCl formado mediante filtración para obtener una disolución verde oscura transparente. El disolvente fue eliminado mediante rotavapor y el sólido verde oscuro microcristalino se recogió con éter dietílico y secado a vacío (3.90 g, Rendimiento 92 %).

Análisis calculados para C₁₁₀H₁₂₇Cu₂N₅P₄O₂₂ (2120) C, 60.21; H, 6.20; N, 3.19. Experimental: C, 62.28; H, 5.93; N, 2.68; IR (KBr) 3414 (OH), 1638 y 1614 (CO) cm⁻¹.

(PPh₄)₄[Cu₂(Me₄ppba)₂] · 8H₂O. Se disolvió Li₄[Cu₂(Me₄ppba)₂] · 9H₂O (1.85 g, 2 mmol) en 50 mL de H₂O. A continuación, se vertió de golpe una disolución de AgNO₃ (1.70 g, 10 mmol) en 20 mL de H₂O. Tras 15 minutos de agitación vigorosa a 50 ° C se recogió por filtración el sólido aparecido (Ag₄[Cu₂(Me₄ppba)₂]) y se resuspendió en 50 mL de H₂O, añadiendo entonces PPh₄Cl (3.0 g, 8 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a 50 ° C. Se separó el AgCl formado mediante filtración para obtener una disolución verde oscura transparente. El disolvente fue eliminado mediante rotavapor y el sólido verde oscuro microcristalino se recogió con éter dietílico y secado a vacío (3.93 g, Rendimiento 88 %).

Análisis calculados para C₁₂₄H₁₂₀Cu₂N₄P₄O₂₀ (2235) C, 66.57; H, 5.40; N, 2.50. Experimental: C, 66.99; H, 5.19; N, 2.56; IR (KBr) 3413 (OH), 1637 (CO) cm⁻¹.

(NBu₄)₄[Cu₂(Me₄ppba)₂] · 3H₂O. Se suspendió H₂Et₂Me₄ppba (1.82 g, 5 mmol) en 50 mL de H₂O, sobre esta suspensión se vertió una disolución de NBu₄OH 1 M (25 mL, 25 mmol), se agitó hasta disolver completamente el ligando y se comenzó a añadir lentamente otra disolución de CuCl₂ · 2H₂O (0.85 g, 5 mmol) en 10 mL de H₂O obteniéndose una disolución de color verde, se filtró para eliminar partículas sólidas en suspensión y se evaporó el MeOH adicionado con la base. Seguidamente se extrajo con CH₂Cl₂, la fase orgánica fue separada de la mezcla, lavada dos veces con H₂O y secada con MgSO₄ para dar una disolución azul intenso. El disolvente se eliminó con el rotavapor y el sólido azul resultante se recuperó con acetona. Finalmente se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (3.85 g, Rendimiento 86 %).

Análisis calculados para C₉₂H₁₇₈Cu₂N₈O₁₇ (1793) C, 61.54; H, 9.99; N, 6.24. Experimental: C, 61.91; H, 9.90; N, 5.89; IR (KBr) 3417 (OH), 1642 (CO) cm⁻¹.

Compuestos de alta dimensionalidad heterobimetálicos.

(NBu₄)₂Ba[Cu(2,6-Me₂pa)₂]₂ · 2DMSO (9). Se disolvió (NBu₄)₂[Cu(2,6-Me₂pa)₂] · 2H₂O (0.1 g, 0.1 mmol) en 7 mL de DMSO a 70 °C. Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de Ba(NO₃)₂ (0.0052g, 0.02 mmol) en 2 mL de DMSO. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, obteniéndose al cabo de un día cristales prismáticos azules, aptos para difracción de rayos-X sobre monocristal mediante radiación sincrotrón. Debido a su facilidad a perder la cristalinidad al sacarlos del disolvente, se enviaron los monocristales en disolución de dimetilsulfóxido para poder resolverse su estructura. Para realizar el resto de caracterizaciones, fue filtrado en papel y secado al aire (0.027 g, Rendimiento 82 %).

Análisis calculados para C₇₆BaCu₂H₁₂₀N₆O₁₄S₂ (1670.3) C, 54.65; H, 7.24; N, 5.03; S, 3.84. Experimental: C, 54.28; H, 7.78; N, 5.34; S, 3.82; IR (KBr) 2960 y 2939 (CH), 1631, 1606 y 1583 (CO), 1032 (SO) cm⁻¹.

(NBu₄)₂Sr[Cu(2,6-Me₂pa)₂]₂ · 2DMSO (10). Se disolvió (NBu₄)₂[Cu(2,6-Me₂pa)₂] · 2H₂O (0.1 g, 0.1 mmol) en 7 mL de DMSO a 70 °C. Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de Sr(NO₃)₂ (0.0042g, 0.02 mmol) en 2 mL de DMSO. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, obteniéndose al cabo de un día cristales prismáticos azules, aptos para difracción de rayos-X sobre monocristal mediante radiación sincrotrón. Debido a su facilidad a perder la cristalinidad al sacarlos del disolvente, se enviaron los monocristales en disolución de dimetilsulfóxido para poder resolverse su

estructura. Para realizar el resto de caracterizaciones, fue filtrado en papel y secado al aire (0.023 g, Rendimiento 70 %).

Análisis calculados para $C_{76}SrCu_2H_{120}N_6O_{14}S_2$ (1620.6) C, 56.32; H, 7.46; N, 5.19; S, 3.96. Experimental: C, 55.98; H, 7.56; N, 5.22; S, 3.94; IR (KBr) 2961 y 2929 (CH), 1634, 1606 y 1583 (CO), 1033 (SO) cm^{-1} .

$(NBu_4)_2Ca_2[Cu_3(2,6-Me_2pa)_6(DMSO)_2] \cdot 3DMSO \cdot 2H_2O$ (11). Se disolvió $(NBu_4)_2[Cu(2,6-Me_2pa)_2] \cdot 2H_2O$ (0.1 g, 0.1 mmol) en 7 mL de DMSO a 70 °C. Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $CaCl_2$ (0.0022g, 0.02 mmol) en 2 mL de DMSO. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, obteniéndose al cabo de un día cristales prismáticos verdes, aptos para difracción de rayos-X sobre monocristal mediante radiación sincrotrón. Debido a su facilidad a perder la cristalinidad al sacarlos del disolvente, se enviaron los monocristales en disolución de dimetilsulfóxido para poder resolverse su estructura. Para realizar el resto de caracterizaciones, fue filtrado en papel y secado al aire (0.018 g, Rendimiento 78 %).

Análisis calculados para $C_{102}Ca_2Cu_3H_{160}N_8O_{25}S_5$ (2329.5) C, 52.59; H, 6.92; N, 4.81; S, 12.41. Experimental: C, 52.62; H, 7.02; N, 4.92; S, 12.78; IR (KBr) 2961 y 2917 (CH), 1628, 1608 y 1584 (CO), 1030 (SO) cm^{-1} .

$(n-Bu_4N)_2Mn_2[Cu_3(2,6-Me_2pa)_6(DMSO)] \cdot 4DMSO \cdot 0.75H_2O$ (12). Se disolvió $(NBu_4)_2[Cu(2,6-Me_2pa)_2] \cdot 2H_2O$ (0.1 g, 0.1 mmol) en 7 mL de DMSO a 70 °C. Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.0050 g, 0.02 mmol) en 2 mL de DMSO. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, obteniéndose al cabo de varios días cristales prismáticos verdes, aptos para difracción de rayos-X sobre monocristal mediante radiación sincrotrón. Debido a su facilidad a perder la cristalinidad al sacarlos del disolvente, se enviaron los monocristales en disolución de dimetilsulfóxido para poder resolverse su estructura. Para realizar el resto de caracterizaciones, fue filtrado en papel y secado al aire (0.0091 g, Rendimiento 39 %).

Análisis calculados para $C_{102}Mn_2Cu_3H_{157.50}N_8O_{23.75}S_5$ (2336.8) C, 52.38; H, 6.77; N, 4.80; S, 6.87. Experimental: C, 52.69; H, 6.13; N, 4.81; S, 6.82; IR (KBr) 2959 y 2920 (CH), 1601 y 1581 (CO), 1027 (SO) cm^{-1} .

$(n-Bu_4N)_4Mn_4[Cu(2,6-Et_2pa)_2]_6 \cdot 0.5DMSO \cdot 4.69H_2O$ (13). Se disolvió $(NBu_4)_2[Cu(2,6-Et_2pa)_2] \cdot 6H_2O$ (0.511 g, 0.5 mmol) en 25 mL de DMSO a 70 °C. Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.025 g, 0.1 mmol) en 25 mL de DMSO. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, obteniéndose al cabo de un día cristales prismáticos verdes, aptos para difracción de rayos-X sobre monocristal mediante radiación sincrotrón. Debido a su facilidad a perder la cristalinidad al sacarlos del disolvente, se enviaron los monocristales en disolución de dimetilsulfóxido para poder resolverse su estructura. Para realizar el resto de caracterizaciones, fue filtrado en papel y secado al aire (0.033 g, Rendimiento 30 %).

Análisis calculados para $C_{210}H_{324.768}Mn_4Cu_6N_{16}O_{46.384}S_1$ (4450.45): C, 56.62; H, 7.30; N, 5.03; S, 0.41. Experimental: C, 57.12; H, 6.99; N, 5.18; S, 0.37; IR (KBr) 3448 (OH), 1626, 1601 y 1580 cm^{-1} (CO).

$[Mn_2Cu_2(mpba)_2(H_2O)_6] \cdot 4H_2O$ (14). Se disolvió $Na_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 10H_2O$ (0.112g, 0.125 mmol) en 20 mL de H_2O . Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.063 g, 0.25 mmol) en 5 mL de H_2O , observándose la precipitación inmediata de un producto microcristalino verde. A continuación se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (0.107 g, Rendimiento 94 %).

Análisis calculados para $C_{20}H_{28}Mn_2Cu_2N_4O_{22}$ (912) C, 26.30; H, 3.09; N, 6.13. Experimental: C, 26.04; H, 3.01; N, 6.16; IR (KBr) 3435 (OH), 1593 (CO) cm^{-1} .

$[Mn_2Cu_2(Mempba)_2(H_2O)_6] \cdot 6H_2O$ (15). Se disolvió $Na_4[Cu_2(Mempba)_2] \cdot 10H_2O$ (0.106 g, 0.125 mmol) en 20 mL de H_2O . Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.063 g, 0.25 mmol) en 5 mL de H_2O , observándose la precipitación inmediata de un producto microcristalino verde. A continuación se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (0.110 g, Rendimiento 90 %).

Análisis calculados para $C_{22}H_{36}Mn_2Cu_2N_4O_{24}$ (976) C, 27.03; H, 3.71; N, 5.73. Experimental: C, 26.93; H, 3.73; N, 5.63; IR (KBr) 3423 (OH), 1598 y 1581 (CO) cm^{-1} .

$[Co_2Cu_2(Mempba)_2(H_2O)_6] \cdot 7H_2O$ (16). Se disolvió $Na_4[Cu_2(Mempba)_2] \cdot 10H_2O$ (0.106 g, 0.125 mmol) en 20 mL de H_2O . Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.073 g, 0.25 mmol) en 5 mL de H_2O , observándose la precipitación inmediata de un producto microcristalino verde. A continuación se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (0.110 g, Rendimiento 90 %).

Análisis calculados para $C_{22}H_{38}Co_2Cu_2N_4O_{25}$ (1002) C, 26.33; H, 3.82; N, 5.58. Experimental: C, 25.87; H, 3.64; N, 5.70; IR (KBr) 3417 (OH), 1599 (CO) cm^{-1} .

$[Mn_2Cu_2(Me_3mpba)_2(H_2O)_6] \cdot 8H_2O$ (17). Se disolvió $Na_4[Cu_2(Me_3mpba)_2] \cdot 10H_2O$ (0.120 g, 0.125 mmol) en 20 mL de H_2O . Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.063 g, 0.25 mmol) en 5 mL de H_2O , observándose la precipitación inmediata de un producto microcristalino verde. A continuación se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (0.123 g, Rendimiento 92 %).

Análisis calculados para $C_{26}H_{48}Mn_2Cu_2N_4O_{26}$ (1068) C, 29.19; H, 4.52; N, 5.23. Experimental: C, 28.92; H, 5.02; N, 5.34; IR (KBr) 3420 (OH), 1593 (CO) cm^{-1} .

$[Co_2Cu_2(Me_3mpba)_2(H_2O)_6] \cdot 7H_2O$ (18). Se disolvió $Na_4[Cu_2(Me_3mpba)_2] \cdot 10H_2O$ (0.120 g, 0.125 mmol) en 20 mL de H_2O . Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.073 g, 0.25 mmol) en 5 mL de H_2O , observándose la precipitación inmediata de un producto microcristalino verde. A continuación se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (0.126 g, Rendimiento 95 %).

Análisis calculados para $C_{26}H_{46}Co_2Cu_2N_4O_{25}$ (1058) C, 29.47; H, 4.38; N, 5.29. Experimental: C, 29.71; H, 4.43; N, 5.41; IR (KBr) 3422 (OH), 1594 (CO) cm^{-1} .

$[Mn_2Cu_2(ppba)_2(H_2O)_6] \cdot 3H_2O$ (19). Se disolvió $Li_4[Cu_2(ppba)_2] \cdot 10H_2O$ (0.104g, 0.125 mmol) en 20 mL de H_2O . Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.063 g, 0.25 mmol) en 5 mL de H_2O , observándose la precipitación inmediata de un producto microcristalino verde. A continuación se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (0.101 g, Rendimiento 90 %).

Análisis calculados para $C_{20}H_{26}Mn_2Cu_2N_4O_{21}$ (894) C, 26.86; H, 2.93; N, 6.26. Experimental: C, 27.30; H, 3.12; N, 6.46; IR (KBr) 3430 (OH), 1607 (CO) cm^{-1} .

$[Co_2Cu_2(ppba)_2(H_2O)_6] \cdot 3H_2O$ (20). Se disolvió $Li_4[Cu_2(ppba)_2] \cdot 10H_2O$ (0.104g, 0.125 mmol) en 20 mL de H_2O . Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.063 g, 0.25 mmol) en 5 mL de H_2O , observándose la precipitación inmediata de un producto microcristalino verde. A continuación se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (0.104 g, Rendimiento 92 %).

Análisis calculados para $C_{20}H_{26}Mn_2Cu_2N_4O_{21}$ (902) C, 26.59; H, 2.90; N, 6.20. Experimental: C, 26.69; H, 3.02; N, 6.30; IR (KBr) 3433 (OH), 1610 (CO) cm^{-1} .

$[Mn_2Cu_2(Meppba)_2(H_2O)_6] \cdot 7H_2O$ (21). Se disolvió $Li_4[Cu_2(Meppba)_2] \cdot 8H_2O$ (0.103 g, 0.125 mmol) en 20 mL de H_2O . Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.063 g, 0.25 mmol) en 5 mL de H_2O , observándose la precipitación inmediata de un producto microcristalino verde. A continuación se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (0.120 g, Rendimiento 96 %).

Análisis calculados para $C_{22}H_{38}Mn_2Cu_2N_4O_{25}$ (994) C, 26.54; H, 3.85; N, 5.63. Experimental: C, 26.93; H, 3.73; N, 5.63; IR (KBr) 3421 (OH), 1620 y 1598 (CO) cm^{-1} .

$[Co_2Cu_2(Meppba)_2(H_2O)_6] \cdot 6H_2O$ (22). Se disolvió $Li_4[Cu_2(Meppba)_2] \cdot 8H_2O$ (0.103 g, 0.125 mmol) en 20 mL de H_2O . Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.073 g, 0.25 mmol) en 5 mL de H_2O , observándose la precipitación inmediata de un producto microcristalino verde. A continuación se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (0.109 g, Rendimiento 89 %).

Análisis calculados para $C_{22}H_{36}Co_2Cu_2N_4O_{24}$ (984) C, 26.81; H, 3.68; N, 5.69. Experimental: C, 26.39; H, 3.71; N, 5.69; IR (KBr) 3420 (OH), 1603 (CO) cm^{-1} .

$[Mn_2Cu_2(Me_4ppba)_2(H_2O)_6] \cdot 8H_2O$ (23). Se obtuvieron cristales prismáticos cúbicos marrones de **23**, válidos para difracción de rayos-X, por difusión lenta en tubo en H, de dos disoluciones acuosas conteniendo cantidades estequiométricas del correspondiente complejo precursor $Li_4[Cu_2(Me_4ppba)_2] \cdot 9H_2O$ (0.116 g, 0.125 mmol) por un lado y $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.063 g, 0.25 mmol) por otro (0.0959 g, Rendimiento 70 %).

Análisis calculados para $C_{28}H_{52}Mn_2Cu_2N_4O_{26}$ (1096) C, 30.64; H, 4.77; N, 5.00. Experimental: C, 31.22; H, 4.75; N, 5.02; IR (KBr) 3425 (OH), 1618 y 1594 (CO) cm^{-1} .

$[Co_2Cu_2(Me_4ppba)_2(H_2O)_6] \cdot 9H_2O$ (24). Se disolvió $Li_4[Cu_2(Me_4ppba)_2] \cdot 9H_2O$ (0.116 g, 0.125 mmol) en 20 mL de H_2O . Sobre la disolución verde obtenida se adicionó lentamente otra de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.073 g, 0.25 mmol) en 5 mL de H_2O , observándose la precipitación inmediata de un producto microcristalino verde. A continuación se recogió el sólido por filtración, se lavó con acetona y éter, y se secó a vacío (0.122 g, Rendimiento 87 %).

Análisis calculados para $C_{28}H_{54}Co_2Cu_2N_4O_{27}$ (1122) C, 29.93; H, 4.84; N, 4.99. Experimental: C, 29.67; H, 4.47; N, 4.89; IR (KBr) 3422 (OH), 1593 (CO) cm^{-1} .

$[Mn_4(H_2mpba)_4(H_2O)_{12}][Mn_8Cu_8(mpba)_8(H_2O)_{24}] \cdot 29.5H_2O$ (25). Se obtuvieron cristales prismáticos cúbicos verdes de **25**, válidos para difracción de rayos-X, por difusión lenta en tubo en H, de dos disoluciones acuosas conteniendo una relación (1:6) del correspondiente complejo precursor $Na_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 10H_2O$ (0.45 g, 0.1 mmol) por un lado y $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.126 g, 0.5 mmol) por otro (0.056 g, Rendimiento 42 %).

Análisis calculados para $C_{120}H_{167}Cu_8Mn_{12}N_{24}O_{127.50}$ (5333.5) C, 27.02; H, 3.53; N, 6.30. Experimental: C, 27.10; H, 4.06; N, 6.29; IR (KBr) 3425 (OH), 1612 (CO) cm^{-1} .

$[Mn_4Cu_4(mpba)_4(H_2O)_9] \cdot (14H_2O)$ (26). Se obtuvieron cristales prismáticos cúbicos verdes de **26**, válidos para difracción de rayos-X, por difusión lenta en tubo en H, de dos disoluciones acuosas conteniendo una relación (1:2) del correspondiente complejo precursor $Na_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 10H_2O$ (0.45 g, 0.1 mmol) por un lado y $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.050 g, 0.2 mmol) por otro (0.044 g, Rendimiento 47 %).

Análisis calculados para $C_{40}H_{62}Cu_4Mn_4N_8O_{47}$ (1881) C, 25.54; H, 3.32; N, 5.96. Experimental: C, 25.12; H, 3.46; N, 5.95; IR (KBr) 3430 (OH), 1613 y 1594 (CO) cm^{-1} .

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ (a) D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, J. Wiley and Sons, New York, **1974**. (b) P. B. Venuto, *Microporous Mater.*, **1994**, 2, 297. (c) A. Corma, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 559.
- ² T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1146.
- ³ A. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 3268.
- ⁴ (a) J. W. Johnson, A. J. Jacobson, W. M. Butler, S. E. Rosenthal, J. F. Brody, J. T. Lewandowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 381. (b) S. Drumel, P. Janvier, P. Barboux, M. Bujoli-Doeuff, B. Bujoli, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 148. (c) D. Riou, O. Roubeau, G. Férey, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, 23, 23. (d) F. Serpaggi, G. Férey, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2749. (e) A. Choudhury, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 146, 538.
- ⁵ G. Férey, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3084.
- ⁶ (a) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 474. (b) A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, M. A. Withersby, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 183, 117. (c) M. J. Zaworotko, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 3052. (d) R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3735. (e) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1629. (f) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 319. (g) C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 2781. (h) C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaighyanathan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 1466. (i) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334.
- ⁷ (a) P. Kierkegaard, M. Westerlund, *Acta Chem. Scand.*, **1964**, 18, 2217. (b) P. Smith-Verdier, S. Garcia-Blanco, Z. Kristallogr., **1980**, 151, 175. (c) J. B. Parise, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 4312. (d) Y. Guangdi, F. Shouhua, X. Ruren, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1254. (e) C. Cleitzer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1991**, 28, 77. (f) V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, J. O'Connor, *Science*, **1993**, 259, 1596. (g) S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1665. (h) G. Costentin, A. Laclaire, M. M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *Rev. Inorg. Chem.*, **1993**, 13, 77. (i) G. Férey, *J. Fluorine Chem.*, **1995**, 72, 187. (j) N. Rajic, N. Z. Logar, V. Kaucic, *Zeolites*, **1995**, 15, 672. (k) K.-W. Lii, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 819. (l) N. Rajic, A. Ristic, V. Kaucic, *Zeolites*, **1996**, 17, 304. (m) P. Y. Feng, X. H. Bu, G. D. Stucky, *Nature*, **1997**, 388, 735. (ñ) S. Natarajan, M. P. Attfield, A. K. Cheetham, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 978.
- ⁸ (a) M. Shieh, K. J. Martin, P. J. Squattrito, A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 958. (b) G. Bonavia, J. DeBord, R. C. Haushalter, D. Rose, J. Zubieta, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1995. (c) S. Fernández, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, R. Olazcuaga, T. Rojo, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2092. (d) S. Fernández, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, R. Olazcuaga, T. Rojo, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 3683. (e) S. Shi, L. Wang, H. Yuan, G. Li, J. Xu, G. Zhu, T. Song, S. Qiu, *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, 4183. (f) D. Zhang, H. Yue, Z. Shi, M. Guo, S. Feng, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, 82, 209. (g) R.-K. Chiang, N.-T. Chuang, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 3040.
- ⁹ E. V. Anokhina, C. S. Day, M. W. Essig, A. Lachgar, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 1047.
- ¹⁰ R. J. Francis, P. S. Halasyamani, D. O'Hare, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3131. (b) K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 162, 266.
- ¹¹ W. Schnick, J. Lücke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 213.
- ¹² (a) A. P. Ramirez, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1994**, 24, 453. (b) A. Choudhury, J. Krishnamoorthy, C. N. R. Rao, *Chem Commun.*, **2001**, 2610. (c) J. E. Greedan, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 37. (d) G. Paul, A. Choudhury, E. V. Sampathkumaran, C. N. R. Rao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 4297. (e) G. Paul, A. Choudhury, E. V. Sampathkumaran, C. N. R. Rao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 4297. (f) G. Paul, A. Choudhury, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1174. (g) J. N. Behera, G. Paul, A. Choudhury, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, **2004**, 456. (h) J. N. Behera, K. V. Gopalkrishnan, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 2636. (i) Y. Fan, G. H. Li, L. Yang, Z. M. Zhang, Y. Chen, T. Y. Song, S. H. Feng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3359.2062.

- ¹³ (a) R. L. Bedard, S. T. Wilson, L. D. Vail, J. M. Bennett, E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal. A*, **1989**, 49, 375. (b) O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 807.
- ¹⁴ W. T. A. Harrison, M. L. F. Phillips, J. Stanchfield, T. M. Nenoff, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 3808.
- ¹⁵ J. D. Martin, K. B. Greenwood, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2072.
- ¹⁶ X.-H. Bu, P.-Y. Feng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11204.
- ¹⁷ (a) T. E. Gier, X.-H. Bu, P.-Y. Feng, G. D. Stucky, *Nature*, **1998**, 395, 154. (b) S. Ekambaram, S. C. Sevoc, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2405. (c) B. Bazán, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 6056. (d) M. Ulutagay-Kartin, S.-J. Hwu, J. A. Clayhold, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2405. (e) B. Bazán, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, J. Rodríguez-Fernández, J. Sánchez-Marcos, A. Roig, E. Molins, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 5249.
- ¹⁸ (a) T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdaguer and P. Veillet, *Science*, **1993**, 262, 1554. (b) W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science*, **1995**, 268, 397. (c) S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, **1995**, 378, 701. (d) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, 272, 704. (e) K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.*, **1997**, 45, 283. (f) E. Dujardin, S. Ferlay, X. Phan, C. Desplanches, C. Cartier dit Moulin, P. Saintavit, F. Baudalet, E. Dartyge, P. Veillet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11347. (g) S. M. Colmes, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5593. (h) M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleima, C. Desplanches, A. Sculler, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190–192, 1023. (i) Ø. Hatlevik, W. E. Buschmann, J. Zhang, J. L. Manson, J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 914. (j) M. P. Shores, L. G. Beauvais, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 775. (k) L. G. Beauvais, M. P. Shores, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2763. (l) M. V. Bennet, L. G. Beauvais, M. P. Shore, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8022. (m) B. Yan, H. Zhou, A. Lachgar, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8818. (n) E. G. Tulskey, N. R. M. Crawford, S. A. Baudron, P. Batail, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15543. (o) S.-I. Ohkoshi, K.-I. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto, *Nat. Mater.*, **2004**, 3, 857. (p) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 4767. (q) M. C. Muñoz, J. A. Real, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 2068–2093.
- ¹⁹ (a) A. K. Cheetham, C. N. R. Rao and R. K. Feller, *Chem. Commun.*, **2006**, 4780. (b) C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, A. Thirumurugan, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, 20, 083202.
- ²⁰ (a) D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 190. (b) D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2713–2723. (c) D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 770–818.
- ²¹ B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1546–1554.
- ²² (a) R. E. Wilde, S. N. Ghosh, B. J. Marshall, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 2512–2516. (b) R. M. Barrer, *Molecular Sieves*, American Chemical Society, Washington, **1974**. (c) H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2704–2710. (d) T. Iwamoto, *Inclusion Compd.*, **1984**, 1, 29–57. (e) T. Iwamoto, *Inclusion Compd.*, **1991**, 5, 172 – 212. (f) Y. Kinoshita, I. Matsubara, T. Higuchi, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1959**, 32, 1221–1226.
- ²³ M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1151–1152.
- ²⁴ O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, **1995**, 378, 703–706.
- ²⁵ W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, *Atlas of zeolite structure types*, International Zeolite Association, 4th edn, **1996**.
- ²⁶ (a) O. M. Yaghi, C. L. Davis, G. Li, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2861–2868. (b) H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8571–8572. (c) H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **1999**, 402, 272–209. (d) H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **1999**,

402, 276–279. (e) B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. (g) O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2001**, 291, 1021–1023. (f) M. Eddaoudi, J. Kim, D. Vodak, A. Sudik, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci., U. S. A.*, **2002**, 99, 4900–4904. (g) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 295, **2002**, 469. (h) O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, 423, **2003**, 705. (i) A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, **2005**, 17998. (j) O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 2480–285. (k) O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 1035–1043. (l) S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, **2007**, 14176. (m) H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nat. Mater.*, 6, **2007**, 501. (n) M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 11650–11661. (o) K. S. Walton, A. R. Millward, D. Dubbeldam, H. Frost, J. J. Low, O. M. Yaghi, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, **2008**, 406. (p) B. Wang, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, 453, **2008**, 207. (q) D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 106, **2009**, 20637. (r) R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, **2009**, 3875. (s) H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science*, 329, **2010**, 424. (t) A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 43, **2010**, 58. (u) E. D. Bloch, D. Britt, C. Lee, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa, J. R. Long, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, **2010**, 14382. (v) H. X. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi, *Science*, 327, **2010**, 846. (w) M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, **2012**, dx.doi.org/10.1021/cr200205j.

²⁷ M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 1844–1846, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1725–1727.

²⁸ (a) S. Kitagawa, M. Kondo, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1725. (b) S. Kawata, S. Kitagawa, M. Enomoto, H. Kumagai, M. Katada, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 283, 80–90. (c) M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 38, **1999**, 140. (d) S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 39, **2000**, 2082. (e) K. Adachi, Y. Sugiyama, H. Kumagai, K. Inoue, S. Kitagawa, S. Kawata, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1411–1415. (f) R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H.-C. Chang, T. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata, *Science*, **2002**, 298, 2358–2361. (g) S. Masaoaka, Susumu Kitagawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 73–88. (h) Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 43, **2004**, 2334. (i) T. Uemura, S. Kitagawa, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 132–137. (j) K. Uemura, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 109–119. (k) Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata, T. C. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 913–916. (l) S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, S. Matsubara, M. Mizuno, K. Endo, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7226–7230. (m) S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, **2007**, 2607. (n) D. Tanaka, K. Nakagawa, M. Higuchi, S. Horike, Y. Kubota, L. C. Kobayashi, M. Takata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 47, **2008**, 3914. (ñ) S. K. Ghosh, W. Kaneko, D. Kiriya, M. Ohba, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 8843–8847. (o) S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, *Nature Mater.*, **2009**, 8, 831–836. (p) S. Shimomura, M. Higuchi, R. Matsuda, K. Yoneda, Y. Hijikata, Y. Kubota, Y. Mita, J. Kim, M. Takata, S. Kitagawa, *Nature Chem.*, **2010**, 2, 633–637. (q) R. Ohtani, K. Yoneda, S. Furukawa, N. Horike, S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, M. Ohba, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8600–8605. (r) K. Hirai, S. Furukawa, M. Kondo, H. Uehara, O. Sakata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 8057–8061. (s) N. Yanai, K. Kitayama, Y. Hijikata, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, M. Takata, M. Mizuno, T. Uemura, S. Kitagawa, *Nature Materials*, **2011**, 10, 787–793. (t) Y. Takashima, V. Martinez Martinez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nature Communications*, **2011**, 2, 168.

²⁹ (a) L. Carlucci, G. Ciani, M. Moret, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 1506. (b) C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5158. (c) K. Bihada, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 3395. (d) K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Fukui, R. Kitaura, H.-C. Chang, T. Mizutani, *Chem.-Eur. J.*, **2002**, 8, 3586. (e) R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 428. (f) K. Uemura, S. Kitagawa, K. Fukui, K. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3817. (g) S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 34, 109.

³⁰ (a) G. Alberti, S. Murcia-Mascaros, R. Vivani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9291. (b) L. C. Tabares, J. A.

R. Navarro, J. M. Salas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 383. (c) S. K. Makinen, J. Melcer, M. Parvez, G. K. H. Shimizu, *Chem.-Eur. J.*, **2001**, 7, 5176. (d) J.-Y. Lu, A. M. Babb, *Chem. Commun.*, **2002**, 1340. (e) K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 281. (f) R. Kitaura, K. Fujimoto, S. I. Noro, M. Kondo, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 133.

³¹ (a) M. Cavellec, D. Riou, G. Férey, *J. Solid State Chem.*, **1994**, 112, 441. (b) M. Cavellec, D. Riou, G. Férey, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 291, 317. (c) N. Guillou, Q. Gao, M. Nogues, R. E. Morris, M. Hervieu, G. Férey, A. K. Cheetham, *C. R. Acad. Sci., Ser. IIC: Chim.*, **1999**, 2, 387. (d) C. Serre, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Commun.*, **2003**, 2755. (e) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 317. (f) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 191-241. (g) F. Millange, C. Serre, N. Guillou, G. Férey, R. I. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 4100-4105. (h) P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramshaye, F. Balas, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6774-6780. (i) F. Millange, N. Guillou, R. I. Walton, J. M. Greneche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.*, **2008**, 39, 4732-4734. (j) G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1380-1399. (k) D. Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Func. Mater.*, **2009**, 19, 1537-1552. (l) A. Sonner, F. Hoffmann, M. Fröba, L. Kienle, V. Duppel, M. Thommes, C. Serre, G. Férey, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 3791-3794. (m) G. Férey, C. Serre, T. Devic, G. Maurin, H. Jobic, P. L. Llewellyn, G. De Weireld, A. Vimont, M. Daturi, J.-S. Chang, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 550-562. (n) P. Horcajada, F. Salles, S. Wuttke, T. Devic, D. Heurtaux, G. Maurin, A. Vimont, M. Daturi, O. David, E. Magnier, N. Stock, Y. Filinchuk, D. Popov, C. Riekel, G. Férey, C. Serre, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 17839-17847. (o) F. Vermoortele, M. Maes, Z. P. Moghadam, M. J. Lennox, F. Ragon, M. Boulhout, S. Biswas, K. G. M. Laurier, I. Berroies, R. Denoyel, M. Roefsaers, N. Stock, T. Dören, C. Serre, D. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 18526-18529.

³² (a) M. Haouas, C. Gérardin, F. Taulelle, C. Estournes, T. Loiseau, G. Férey, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **1998**, 95, 302. (b) F. Taulelle, M. Haouas, C. Gérardin, C. Estournes, T. Loiseau, G. Férey, *Colloids Surf., A*, **1999**, 158, 299. (c) F. Taulelle, M. Pruski, J. P. Amoureux, D. Lang, A. Bailly, C. Huguenard, M. Haouas, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 12148. (d) R. J. Francis, S. O'Brien, A. M. Fogg, P. S. Halasyamani, D. O'Hare, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1002. (e) R. Walton, T. Loiseau, D. O'Hare, G. Férey, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3201. (f) G. Férey, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, 37-53. (g) L. Beitone, C. Huguenard, A. Gansmuller, M. Henry, F. Taulelle, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9102. (h) T. Loiseau, L. Beitone, F. Millange, F. Taulelle, R. D. O'Hare, G. Férey, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 20020. (i) N. Guillou, C. Livage, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 6488. (j) X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 1557. (k) J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Chem. Commun.*, **2006**, 1689. (l) Y. Liu, V. C. Kravtsov, R. Laren, M. Eddaoudi, *Chem. Commun.*, **2006**, 1488.

³³ G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 6296.

³⁴ G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science*, **2005**, 309, 2040.

³⁵ (a) K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 281. (b) C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13519. (c) T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem.-Eur. J.*, **2004**, 10, 1373. (d) C. Serre, F. Millange, S. Surblé, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 6285. (e) K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Chem. Commun.*, **2004**, 520. (f) F. Millange, C. Serre, J. Marrot, N. Gardant, F. Pelé, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12788. (g) C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surblé, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16273. (h) S. Surblé, F. Millange, C. Serre, G. Férey, R. I. Walton, *Chem. Commun.*, **2006**, 1518-1520. (i) S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, *Chem. Commun.*, **2006**, 284. (j) C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Férey, *Science*, **2007**, 315, 1828. (k) G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1380-1399.

³⁶ (a) C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, A. Thirumurugan, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, 20, 083202. (b) M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1353. (c) R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 3042. (d) P. Dechambenoit, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3249-3265.

- ³⁷ (a) C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 13. (b) R. W. J. Scott, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1999**, 4, 113. (c) X. Bu, N. Zheng, P. Feng, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 3356. (d) P. Feng, X. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 293.
- ³⁸ (a) C. L. Cahill, D. T. de Lilla, M. Frisch, *CrystEngComm*, **2007**, 9, 15. (b) M. P. Suh, Y. E. Cheon, E. Y. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1007–1026. (c) M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhaktaa, R. J. T. Houka, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1330–1352. (d) Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.*, **2012**, dx.doi.org/10.1021/cr200101d.
- ³⁹ (a) J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1477–1504. (b) D. M. D. Alessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 6058–6082. (c) J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.*, **2012**, dx.doi.org/10.1021/cr200190s.
- ⁴⁰ (a) E. Pardo, D. Cangussu, M. C. Dul, R. Lescouëzec, P. Herson, Y. Journaux, E. F. Pedroso, C. L. M. Pereira, M. C. Muñoz, R. Ruiz-García, J. Cano, P. Amorós, M. Julve, F. Lloret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 4211. (b) D. Cangussu, E. Pardo, M. C. Dul, R. Lescouëzec, P. Herson, Y. Journaux, E. F. Pedroso, C. L. M. Pereira, H. O. Stumpf, M. C. Muñoz, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3394.
- ⁴¹ (a) A. Cornia, A. Caneschi, P. Dapporto, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, W. Malavasi, C. Sangregorio, R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 1780. (b) S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, S. Xia, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1360. (c) Z. Wang, B. Zhang, T. Otsuka, K. Inoue, H. Kobayashi, M. Kurmoo, *Dalton Trans.*, **2004**, 2209. (d) X.-Y. Wang, L. Gan, S.-W. Zhang, S. Gao, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4615. (e) M. Viertelhaus, P. Adler, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 692. (f) X.-Y. Wang, H.-Y. Wei, Z.-M. Wang, Z.-D. Chen, S. Gao, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 572.
- ⁴² Z. Wang, B. Zhang, H. Fujiwara, H. Kobayashi, M. Kurmoo, *Chem. Commun.*, **2004**, 416.
- ⁴³ (a) H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6974. (b) L. O. Atovmian, G. V. Shilov, R. N. Lyubovskaya, E. I. Zhilyaeva, N. S. Ovanesyan, S. I. Pirumova, I. G. Gusakovskaya, Y. G. Morozov, *JETP Lett.*, **1993**, 58, 766. (c) S. Decurtins, H. W. Schmalke, H. R. Oswald, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 216, 65. (d) C. Mathonière, S. G. Carling, D. Yusheng, P. Day, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1551. (e) S. G. Carling, C. Mathonière, P. Day, K. M. A. Malik, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 1839. (f) C. Mathonière, C. J. Nuttall, S. G. Carling, P. Day, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1201. (g) M. Clemente-León, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, *Chem. Commun.*, **1997**, 1727. (h) J. Larionova, B. Mombelli, J. Sanchiz, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 679. (i) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, J. M. Martínez-Agudo, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 558. (j) S. Decurtins, R. Pelloux, G. Antorrena, F. Palacio, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190–192, 841. (k) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, J. Enslin, P. Gülich, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 552. (l) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, J. M. Martínez-Agudo, E. Martínez-Ferrero, J. C. Waerenborgh, M. Almeida, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 159, 391. (m) B. Malézieux, R. Andrés, M. Brissard, M. Gruselle, C. Train, P. Herson, L. L. Troitskaya, V. I. Sokolov, S. T. Ovseenko, T. V. Demeschik, N. S. Ovanesyan, I. A. Mamed'yarova, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637–639, 182. (n) I. D. Watts, S. G. Carling, P. Day, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1429. (ñ) M. Gruselle, R. Thouvenot, B. Malézieux, C. Train, P. Gredin, T. V. Demeschik, L. L. Troitskaya, V. I. Sokolov, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 4763. (o) S. O. Nikolai, V. D. Makhaev, S. M. Aldoshin, P. Gredin, K. Boubekur, C. Train, M. Gruselle, *Dalton Trans.*, **2005**, 3101.
- ⁴⁴ (a) M. Hernandez-Molina, F. Lloret, C. Ruiz-Perez, M. Julve, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4131. (b) A. Alberola, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10774. (c) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 66. (d) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, C. Martí-Gastaldo, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6197. (e) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Martí-Gastaldo, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2685. (f) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Martí-Gastaldo, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 1882. (g) M. Clemente-León, E. Coronado, C. J. Gómez-García, A. Soriano-Portillo, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 5653. (h) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Martí-Gastaldo, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8108. (i) M. Clemente-León, E. Coronado, M. C. Giménez-López, A. Soriano-Portillo, J. C. Waerenborgh, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 9111. (j) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Martí-Gastaldo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14987. (k) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Martí-Gastaldo, J. C. Waerenborgh, P. Gaczynski, *Inorg. Chem.*, **2008**,

- 47, 6829. (l) J. R. Galán-Mascarós, E. Coronado, P. A. Goddard, J. Singleton, A. I. Coldea, J. D. Wallis, S. J. Coles, A. Alberola, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 9271. (m) M. Clemente-León, E. Coronado, M. López-Jordà, G. Mínguez Espallargas, A. Soriano-Portillo, J. C. Waerenborgh, *Chem.-Eur. J.*, **2010**, 16, 2207. (n) M. Clemente-León, E. Coronado, M. López-Jordà, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 4903. (ñ) E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, J. R. Galán-Mascarós, M. Cavallini, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 5456.
- 45 (a) S. Decurtins, H. W. Schmalte, P. Schneuwly, H. R. Oswald, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1888. (b) S. Decurtins, H. W. Schmalte, P. Schneuwly, J. Ensling, P. Gutlicht, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9521. (c) S. Decurtins, H. W. Schmalte, R. Pellaux, R. Huber, P. Fischer, B. Ouladdiaf, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 647. (d) S. Decurtins, H. W. Schmalte, R. Pellaux, P. Schneuwly, A. Hauser, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1451. (e) M. Hernández-Molina, F. Lloret, C. Ruiz-Pérez, M. Julve, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4131. (f) R. Sieber, S. Decurtins, H. Stoeckli-Evans, C. Wilson, D. Yufit, J. A. K. Howard, S. C. Capella, A. Hauser, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 361. (g) R. Andrés, M. Brissard, M. Gruselle, C. Train, J. Vaissermann, B. Malézieux, J.-P. Jamet, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4633. (h) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, J. M. Martínez-Agudo, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 113. (i) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero, M. Almeida, J. C. Waerenborgh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2064.
- 46 R. P. Farrell, T. W. Hambley, P. A. Lay, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 757.
- 47 D. Armentano, G. De Munno, T. F. Mastropietro, M. Julve, F. Lloret, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10778.
- 48 Y. Rodríguez-Martín, M. Hernández-Molina, F. S. Delgado, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *CrystEngComm*, **2002**, 4, 522-535
- 49 P. M. Forster, A. K. Cheetham, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 457.
- 50 N. Guillou, C. Livage, M. Drillon, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 5314.
- 51 (a) S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, **1999**, 283, 1148. (b) X. X. Zhang, S. S.-Y. Chui, I. D. Williams, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 6007.
- 52 (a) B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11559. (b) S. A. Bourne, J. Lu, A. Mondal, B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 2111. (c) R. Cao, Q. Shi, D. Sun, M. Hong, W. Bi, Y. Zhao, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6161. (d) B. Moulton, J. Lu, R. Hajndl, S. Hariharan, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 2821. (e) J. L. Atwood, *Nat. Mater.*, **2002**, 1, 91. (f) H. Srikanth, R. Hajndl, B. Moulton, M. J. Zaworotko, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 93, 7089.
- 53 G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murria, J. D. Cashion, *Science*, **2002**, 298, 1762.
- 54 Y. Q. Tian, C.-X. Cai, X.-M. Ren, C.-Y. Duan, Y. Xu, S. Gao, X.-Z. You, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 5673.
- 55 (a) D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, C. Rovira, J. Veciana, *Chem. Commun.*, **2004**, 1164. (b) D. Maspoch, N. Domingo, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, J. M. Hernández, G. Vaughan, C. Rovira, F. Lloret, J. Tejada, J. Veciana, *Chem. Commun.*, **2005**, 5035.
- 56 (a) H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science*, **1993**, 261, 447-449. (b) H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, P. Bergerat, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3866-3874. (c) H. O. Stumpf, Y. Pei, C. Michaut, O. Kahn, J. P. Renard, L. Ouahab, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 257-259.
- 57 (a) O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 782. (b) H. O. Stumpf, Y. Pei, L. Ouahab, F. Leberre, E. Codjovi, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5687. (c) H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6738.
- 58 C. L. M. Pereira, E. F. Pedroso, H. O. Stumpf, M. A. Novak, L. Ricard, R. Ruiz-García, E. Rivière, Y. Journaux, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 955.
- 59 (a) A. Aukauloo, X. Ottenwaelder, R. Ruiz, S. Possereau, Y. Pei, Y. Journaux, P. Fleurat, F. Volatron, B. Cervera, M. C. Muñoz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1067. (b) X. Ottenwaelder, R. Ruiz-García, G. Blondin,

R. Carrasco, J. Cano, D. Lexa, Y. Journaux, A. Aukauloo, *Chem. Commun.*, **2004**, 504.

⁶⁰ I. Fernández, R. Ruiz, J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, X. Ottenwaelder, Y. Journaux, M. C. Muñoz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 3039.

⁶¹ (a) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 502. (b) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3483. (c) A. Jouaiti, M. Loï, M. W. Hosseini, A. D. Cian, *Chem. Commun.* **2000**, 2085.

⁶² E. Pardo, J. Faus, M. Julve, F. Lloret, M. C. Muñoz, J. Cano, X. Ottenwaelder, Y. Journaux, R. Carrasco, G. Blay, I. Fernández, R. Ruiz-García, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10770–10771.

⁶³ (a) E. Pardo, K. Bernot, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, R. Ruiz-García, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, X. Ottenwaelder, Y. Journaux, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 2768. (b) E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, M. Julve, J. Cano, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, Y. Filali, L. M. Chamoreau, Y. Journaux, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4504.

⁶⁴ (a) I. A. Misurkin, A. A. Ovchinnikov, *Rus. Chem. Rev. (Eng. Trans.)*, **1977**, 46, 967. (b) A. A. Ovchinnikov, *Theor. Chim. Acta.*, **1978**, 47, 497. (c) S. Rajca, A. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9172. (d) J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 842–851. (e) M. A. Aebersold, M. Gillon, O. Plantevin, L. Pardi, O. Kahn, P. Bergerat, I. F. T. von Seggern, L. Öhrström, A. Grand, E. Lelièvre-Berna, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5238.

CAPÍTULO III

POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE ALTA
DIMENSIONALIDAD (2D/3D) CON LIGANDOS OXAMATO:
MULTIFUNCIONALIDAD.

INTRODUCCIÓN

De entre todas las ventajas que ofrecen los polímeros de coordinación frente a otros tipos de materiales porosos, la principal es, sin duda, la relativa facilidad con la que se pueden añadir nuevas propiedades a dicho material. Ésto, se puede realizar además de una forma racional y controlada. Las diferentes estrategias sintéticas para obtener polímeros de coordinación multifuncionales se pueden agrupar en dos grandes subgrupos:

(i) Funcionalización de los ligandos orgánicos que forman la red del polímero de coordinación. Esta modificación puede realizarse previamente a la síntesis del polímero de coordinación. Sin embargo, en ocasiones, esta estrategia resulta extremadamente difícil ya que la incorporación de nuevos grupos funcionales al ligando que aporte la correspondiente nueva funcionalidad impide la formación del polímero de coordinación deseado. Por todo esto, la estrategia de funcionalización de los ligandos orgánicos una vez formado el polímero de coordinación, - también conocida como *postmodificación*¹ - es la más ampliamente empleada, ya que permite aprovechar al máximo todas las herramientas que la química orgánica nos proporciona para introducir nuevas propiedades interesantes en los polímeros de coordinación.

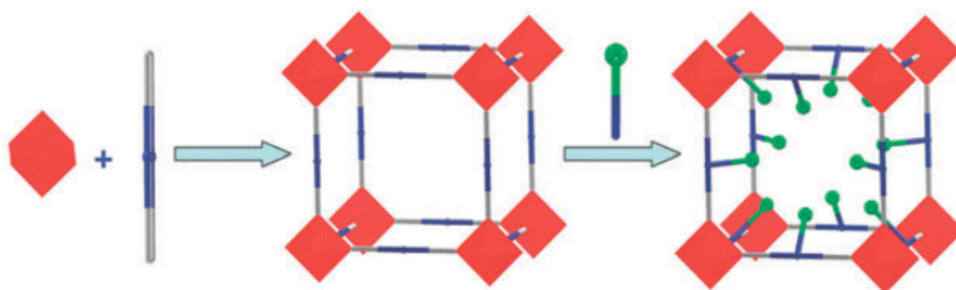


Figura III.1. Representación que ilustra la *postmodificación* en los polímeros de coordinación.

(ii) La naturaleza porosa del polímero de coordinación permite introducir en sus canales diferentes moléculas que aporten una nueva propiedad al sistema. Se pueden incorporar estas moléculas de dos formas distintas. Por un lado, si el polímero de coordinación formado es neutro, las moléculas huésped se pueden introducir bien a posteriori a la formación del polímero de coordinación, sumergiendo para ello el polímero de coordinación en una disolución donde éste no sea soluble pero la molécula a incorporar si lo sea² o bien por encapsulación de la molécula en cuestión al mismo tiempo que tiene lugar la formación del polímero de coordinación.³ Por otro lado, la segunda vía - que se puede utilizar en aquellos casos en que el polímero de coordinación sea cargado - consiste en incorporar la molécula que aporta la nueva funcionalidad como contraión de la red.

De entre la amplia gama de polímeros de coordinación multifuncionales que se podrían obtener, en esta introducción nos centraremos en explicar de forma detallada las diferentes estrategias utilizadas para la obtención de polímeros de coordinación que, además de las propiedades magnéticas propias de la red

inorgánica, presenten propiedades como quiralidad, ferroeléctricidad, luminiscencia, porosidad, etc, lo que permite pensar en posibles aplicaciones como sensores.

Imanes quirales. La obtención de compuestos quirales de alta dimensionalidad es de gran interés, debido a la infinidad de posibles aplicaciones que pueden presentar este tipo de sistemas (desde la adsorción y separación enantioselectiva hasta la catálisis⁴). Además, si a estos sistemas quirales se les añade otra propiedad adicional como el magnetismo, resultan aun más interesantes por la posibilidad de aparición de nuevos efectos fruto de la coexistencia de ambos fenómenos en un mismo material (tal y como se ha comentado en la introducción del Capítulo I). En la obtención de este tipo de polímeros de coordinación magnéticos y quirales se pueden emplear varias estrategias, las cuales se pueden resumir en cinco grandes subgrupos:

(i) La síntesis de polímeros de coordinación quirales a partir de reactivos aquirales mediante resolución espontánea. Aunque no se pueda considerar propiamente como una estrategia racional (pues no permite un control sobre el compuesto que se va a formar), se han obtenido de este modo varias familias de imanes quirales.

La primera familia esta formada por los enantiómeros del sulfato de níquel(II) hexahidratado. Estos compuestos, cristalizan en los grupos espaciales $P4_12_12$ o $P4_32_12$ (según el enantiómero) no presentando interacción magnética relevante hasta 2 K.⁵ Su estructura cristalina consiste en hélices *levo* o *dextro* formadas por complejos hexaaquaníquel(II) unidos por medio de puentes de hidrógeno a los iones sulfato. Así pues y pese a la simplicidad del mismo, la importancia de este sistema radica en ser el primer sistema en que se demostró la existencia de dicroísmo circular magnético en estado sólido,⁵ lo que hizo que aumentase el interés de la comunidad científica en este tipo de materiales.

Un segundo compuesto que merece ser destacado es el CsCuCl_3 .⁶ Al resolver la estructura cristalina del mismo se observó que cristalizaba en el grupo espacial quiral $P6_122$. Su estructura consiste en cadenas helicoidales formadas por octaedros de CuCl_6 distorsionados que comparten una cara. Además, este compuesto presenta un retículo triangular antiferromagnético con una temperatura de Néel de 10.7 K, observándose al realizar el estudio de difracción de neutrones que los espines de los átomos de cobre(II) vecinos, se encontraban rotados 5.1° a lo largo de las cadenas, como consecuencia de la coexistencia de una interacción ferromagnética y un canje antisimétrico de Dzyaloshinsky-Moriya (DM) a lo largo de las mismas. Por otro lado, también se observó que los átomos de cobre(II) vecinos se disponían a 120° en los planos perpendiculares a las cadenas, por ser la mejor forma de acomodar la frustración de espín en un retículo triangular de espines acoplados antiferromagnéticamente.⁶ De este modo, se puede definir esta organización de los espines como magnéticamente quiral en ambos sentidos del término.

La tercera familia de compuestos, $[\text{M}(\text{hfac})_2\text{NITPhOMe}]$ ($\text{M} = \text{Mn}$ y Co ; $\text{hfac} = (1,1,1,5,5,5)$ -hexafluoroacetilacetato y $\text{NITPhOMe} = 2$ -(4-metoxifenil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolinio-1-óxido-3-óxido) se obtuvieron mediante la reacción directa

del radical nitronilo nitroxido NITPhOMe con el bis(hexafluoroacetilacetato)metal(II), $[M(hfac)_2]$,⁷ siendo ambos isoestructurales. Estos compuestos, cristalizan en los grupos espaciales $P3_1$ o $P3_2$, según el enantiómero de que se trata. Su estructura consiste en cadenas monodimensionales helicoidales, donde las entidades *cis*-bis(hexafluoroacetilacetato)metal(II) se conectaban mediante los radicales nitronilo nitróxido. Así, los compuestos con una configuración absoluta del centro metálico Λ (Δ) cristalizan en el grupo espacial $P3_1$ ($P3_2$) dando lugar a hélices P (M).⁸ Por otro lado, en estos compuestos, la interacción de canje existente entre los diferentes espines a lo largo de la cadena es antiferromagnética, dando como resultado cadenas ferrimagnéticas. Por ello, en los compuestos de cobalto(II), como consecuencia de la fuerte interacción *intracadena* existente junto a la gran anisotropía de los iones cobalto(II), se observaron efectos de lenta relajación dando lugar a las llamadas “cadenas imán”. Mientras que, en los compuestos de manganeso(II), debido al elevado espín y a su escasa anisotropía, se observó un orden magnético por debajo de 4.8 K relacionado con las interacciones dipolares entre cadenas. Además, no se debe olvidar la generación del segundo armónico (SGH son las siglas en inglés de “Second Harmonic Generation”) a 1064 nm, que más adelante explicaremos.

(ii) Como ya hemos indicado, la utilización de ligandos orgánicos radicalarios para formar polímeros de coordinación con propiedades magnéticas interesantes, ha sido ampliamente desarrollada con resultados muy positivos. Sin embargo, estos ligandos no permiten ningún tipo de control a la hora de obtener compuestos quirales. Con este fin, se planteó una estrategia más racional, basada en la utilización de ligandos quirales con un electrón desapareado, es decir de radicales quirales, que permite favorecer la obtención de imanes quirales.⁹

La primera aproximación a esta estrategia consistió en la utilización del diradical bisaminóxil.¹⁰ Este diradical se enlaza a dos entidades *trans*-bis(hexafluoroacetilacetato)manganeso(II), dando lugar a cadenas helicoidales que cristalizan en el grupo espacial quiral $P1$. Por otro lado, desde un punto de vista magnético, este compuesto muestra un comportamiento metamagnético debido a interacciones entre cadenas vecinas, pasando de una fase antiferromagnética a otra ferromagnética al aplicar un campo magnético de tan sólo 50 mT a 1.8 K.

Los otros compuestos sintetizados mediante esta estrategia, se basan en la gran versatilidad que ofrece la química de los radicales nitronilo nitróxido. Así, se obtuvieron una serie de radicales enantiopuros NITPhOR* (donde R* es un sustituyente quiral), los cuales se hicieron reaccionar con la entidad $[Mn(hfac)_2]$ dando lugar a compuestos 1D helicoidales quirales, donde todos los centros metálicos adoptaban la misma configuración absoluta *cis*.¹¹

De este modo y aunque, a priori, esta estrategia presenta grandes ventajas frente a otros métodos para obtener imanes quirales, en la práctica solo se han podido obtener compuestos monodimensionales hasta la fecha. En dichos compuestos 1D, el orden magnético está gobernado por las interacciones *intercadena* y las inevitables interacciones dipolares, dando lugar a temperaturas

de orden muy bajas y poco predecibles, pues dependen enormemente del empaquetamiento cristalino del compuesto.

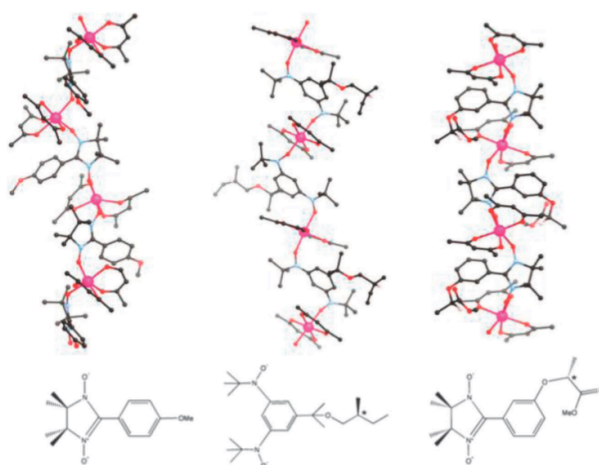


Figura III.2. Estructuras 1D quirales obtenidas con diferentes tipos de radicales.

(iii) Otra estrategia de síntesis de imanes quirales, es la utilización de ligandos enantiopuros. Una de las principales ventajas que presenta dicha estrategia es el poder disponer con facilidad de una gran cantidad y variedad de productos quirales.

Así, el primer ligando utilizado para obtener imanes quirales con esta estrategia fue el enantiómero *L* del malonato en condiciones hidrotermales, el cual da lugar a la obtención de compuestos isoestructurales de fórmula general $[M((L)\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})]$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mn}_{0.63}\text{Co}_{0.37}$ y $\text{Mn}_{0.79}\text{Co}_{0.21}$ y $(L)\text{-mal} = (L)\text{-HOOC-CH}_2\text{-CH(OH)-COOH}$),¹² que cristalizaban en el grupo espacial $P2_12_12_1$. En estos compuestos, los iones metálicos presentan un entorno de coordinación hexacoordinado compuesto por seis átomos de oxígeno de cuatro ligandos malonato actuando de modo monodentado o didentado y una molécula de agua. Obteniéndose finalmente una red tridimensional como consecuencia del modo de coordinación del ligando malonato. No obstante, en estos compuestos, debido al tipo de ligando utilizado, las propiedades magnéticas de los mismos están gobernadas por una débil interacción antiferromagnética que da lugar a una temperatura de Néel de 3.5 K en el compuesto de manganeso y temperaturas críticas de 1.8 y 2.31 K en los derivados $\text{Mn}_{0.63}\text{Co}_{0.37}$ y $\text{Mn}_{0.79}\text{Co}_{0.21}$, respectivamente.

Otro ejemplo relevante, usando la misma estrategia sintética, es el formado por la familia de compuestos isoestructurales que se obtuvo mediante reacción hidrotermal del ligando (*L*)-tartrato y diferentes iones metálicos, dando lugar a los compuestos de fórmula general $[M(L)\text{-tart}]$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ y Ni),¹³ que cristalizan en el grupo espacial $I222$. En estos compuestos, los iones metálicos presentan un entorno de coordinación hexacoordinado compuesto por seis átomos de oxígeno de tres ligandos tartrato. Fruto del modo de coordinación que adoptan los ligandos tartrato, los compuestos están formados por redes tridimensionales donde todos los centros metálicos tienen la misma configuración absoluta, como consecuencia

de la transferencia de la quiralidad de los ligandos tartrato a los iones metálicos. No obstante, como en el ejemplo anterior, se establecen débiles interacciones de canje magnético entre los iones metálicos a través de los ligandos puente, por lo que las temperaturas de orden son bajas, siendo poco apropiadas para estudiar el fenómeno de dicroísmo circular magnético.

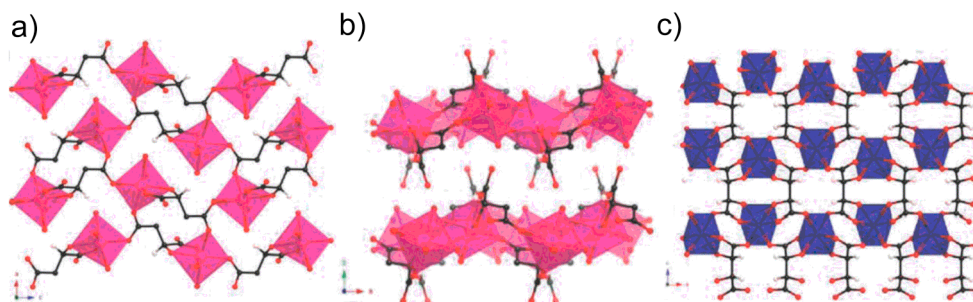


Figura III.3. Polímeros de coordinación obtenidos con ligandos orgánicos malonato y tartrato con iones manganeso(II) [(a) y (b)] y cobalto(II) [(c)].

Esta estrategia presenta ciertas ventajas como es la facilidad de poseer un gran número de ligandos quirales, así como poder utilizar síntesis solvotermiales que favorezcan la formación de sistemas de mayor dimensionalidad. No obstante, esta estrategia también presenta algunos inconvenientes, los cuales se encuentran relacionados con la disponibilidad de ambos enantiómeros de un ligando quiral. Además, como hemos visto anteriormente, en esta estrategia de síntesis se utiliza un solo ión metálico de forma habitual, el cual consecuentemente lleva a la formación de redes homometálicas, donde se favorece la formación de interacciones antiferromagnéticas que llevan a momentos magnéticos bajos que no favorecen la observación de fuertes efectos de dicroísmo circular magnético.

(iv) Otra estrategia utilizada en la obtención de imanes quirales se basa en la utilización de ligandos puente aquirales junto con coligandos quirales, que inducen, en el mejor de los casos, la quiralidad a los centros metálicos dando lugar a compuestos enantiopuros.¹⁴ Siguiendo esta estrategia se obtuvieron compuestos análogos a los azules de Prusia mediante reacción de diferentes iones metálicos divalentes con el hexa(ciano)metalato(III) en presencia de un coligando quiral.¹⁵

Así, con el (S)-1,2-diaminopropano, se obtuvieron redes bi- y tridimensionales bimetalicas, $Mn^{II}Cr^{III}$, en las cuales la presencia del coligando quiral modifica la típica estructura cúbica centrada en las caras de los azules de Prusia.¹⁶ De este modo, usando una estequiometría 1:1 del ión metálico divalente y del hexa(ciano)cromato(III), se forma una red tridimensional de fórmula $K_{0.4}[Cr^{III}(CN)_6][Mn(S-pn)(S-pn)H_{0.6}]$ [(S)-pn = (S)-1,2-diaminopropano] que cristaliza en el grupo espacial $P6_1$. En este compuesto, los iones manganeso(II) presentan un entorno de coordinación octaédrico, formado por un (S)-1,2-diaminopropano con un modo de coordinación didentado y cuatro átomos de nitrógeno del hexacianocromato(III). Las propiedades magnéticas vienen determinadas por la fuerte interacción antiferromagnética entre los iones metálicos a través de los ligandos cianuro, dando lugar a un comportamiento global ferrimagnético con una temperatura de orden de 53 K. Al modificar las condiciones

de reacción (estequiometría y pH), se obtiene el compuesto bidimensional de fórmula $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_2(\mu\text{-CN})_4\text{-Mn}(\text{S-pnH}(\text{H}_2\text{O}))](\text{H}_2\text{O})$ que cristaliza en el grupo espacial $P2_12_12_1$. Como en el compuesto tridimensional, los átomos de manganeso(II) presentan un entorno de coordinación hexacoordinado, formado por cuatro ligandos cianuros de las entidades $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ que se disponen en el plano basal y una molécula de agua y otra de (S)-1,2-diaminopropano coordinadas apicalmente. Las propiedades magnéticas de este compuesto, nuevamente vienen marcadas por las fuertes interacciones entre los iones metálicos a través de los ligandos cianuro, dando lugar a un orden ferrimagnético por debajo de 38 K. Son especialmente interesantes los resultados obtenidos al medir sus propiedades de dicroísmo circular magnético, observándose un aumento en la intensidad de la señales al bajar la temperatura, de forma proporcional y análoga a lo que ocurría con la magnetización.

Por otro lado, al hacer la reacción entre el perclorato de níquel(II) y el hexacianoferrato(II) de potasio en presencia del coligando (S,S) o (R,R)-*trans*-1,2-diaminociclohexano, se obtiene un compuesto bidimensional de fórmula $[\text{trans-Ni}^{\text{II}}(\text{trans-1,2-diaminociclohexano})_2]_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁷ que cristaliza en el grupo espacial $P1$. Formándose para ambos enantiómeros redes bidimensionales con una topología (12,4), como consecuencia de la coordinación alternada de dos o cuatro ligandos cianuros de las entidades hexacianoferrato(II) sobre las unidades $[\text{trans-Ni}^{\text{II}}(\text{trans-1,2-diaminociclohexano})_2]_3$. Además, estos compuestos muestran una temperatura de Curie moderadamente alta de 13.8 K. Por otro lado, al registrar los espectros de dicroísmo circular en la zona del visible, se observó que cada uno de los enantiómeros presentaban señales en las mismas longitudes de onda pero de signo contrario.¹⁴

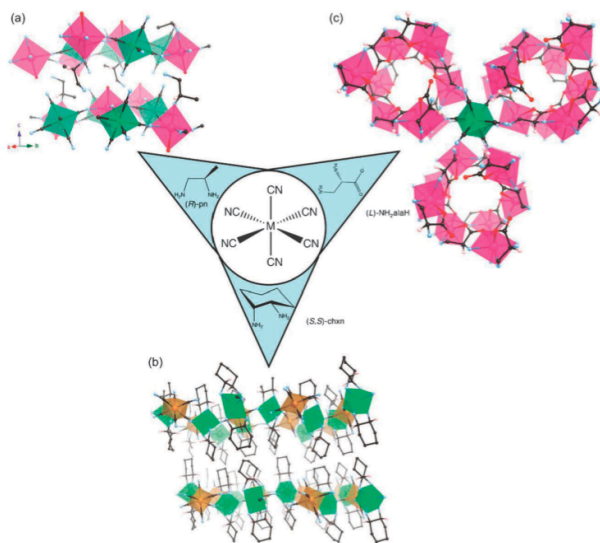


Figura III.4. Diferentes estructuras de los polímeros de coordinación obtenidos utilizando complejos precursores hexa(ciano)metalato(III) y coligandos enantiopuros.

Otro ejemplo relevante bajo esta aproximación, son los compuestos quirales bidimensionales de cobre(II) con el ligando azida y los coligandos quirales (R) y

(S)-1-feniletilamina.¹⁸ Los compuestos formados cristalizan en el grupo espacial $P2_12_12_1$. Al estudiar los espectros de dicroísmo circular de los mismos se observan efectos Cotton positivos y negativos de signo opuesto para cada uno de los enantiómeros. Además, estos compuestos presentan un orden ferromagnético con una temperatura de Curie de 5.5 K, como consecuencia de la eficiente transmisión del canje magnético a través de los ligandos azida.

Esta estrategia sintética muestra diversas ventajas respecto a las demás. Por un lado, la utilización de ligandos de pequeño tamaño, tipo cianuros y azidas, permiten una transmisión efectiva del canje magnético entre los iones metálicos, dando como resultado importantes señales magnéticas. Además, se pueden utilizar infinidad de coligandos quirales que hacen muy extensa la cantidad de productos a obtener. Sin embargo, también presenta algunas desventajas respecto a otras, por ejemplo, la introducción del coligando quiral por un lado modifica de un modo aleatorio la topología que se va a obtener, mientras que por otro, al ocupar una posición de coordinación del ión metálico reduce la conectividad de la red magnética, llevando a temperaturas de orden magnético más bajas.

(v) Una de las estrategias de síntesis, más ampliamente utilizada para la obtención de redes enantiopuras, ha sido la utilización de técnicas de autoensamblado molecular enantioselectivo. En concreto, el primer sistema que se estudió fue el construido a partir de las sales de tetrabutylamonio del tris(oxalato)cromato(III), las cuales coordinan a diferentes iones metálicos divalentes para dar lugar a una familia de compuestos de fórmula general $\text{NBu}_4[\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$ ($\text{Bu} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ y $\text{M} = \text{Mn, Fe, Ni y Cu}$),¹⁹ donde las temperaturas de Curie varían entre 6 y 14 K. Esta familia de compuestos rápidamente se extendió a otros pares de iones metálicos, dando lugar a diferentes comportamientos magnéticos, mereciendo mención especial el par Fe(II)-Fe(III) con una temperatura crítica de orden de 45 K.²⁰

Al estudiar la estructura de esta familia de compuestos se observó como regla general, que los dos iones metálicos presentan un entorno de coordinación tris(didentado) y que además solo se pueden obtener dos tipos de estructuras.²¹ Por un lado, una red hexagonal bidimensional y aquiral con una topología (6,3), donde hay una alternancia en la quiralidad de los iones metálicos coordinados por las entidades tris(oxalato)cromato(III); mientras que, si se utilizan complejos de tipo tris(diimina)metal con fuertes interacciones $\pi\text{-}\pi$ con la red aniónica,²² se rompe dicha alternancia en la quiralidad, obteniéndose una red decagonal tridimensional y quiral con una topología de red (10,3).²³ Sin embargo, los compuestos tridimensionales de esta familia no se pueden considerar estrictamente dentro de esta estrategia, debido a que la formación de este compuesto se produce por resolución espontánea a partir de compuestos aquirales.

Con el objetivo de hacer un uso racional de la estrategia de síntesis enantioselectiva, para obtener compuestos tridimensionales quirales, se intentó su preparación de diversos modos partiendo de los complejos enantiopuros de tris(oxalato)metalato(III). Sin embargo, dichos intentos fueron infructuosos debido a la rapidez del proceso de racemización. Por ello, haciendo un análisis cuidadoso de la estructura tridimensional, se optó por explotar la homoquiralidad de los

centros metálicos y la proximidad entre los contracationes y la red aniónica. Por ello, se usaron cationes enantiopuros de tris(diimina)rutenio(II), que mantienen estable su configuración en disolución y dan lugar a la formación del compuesto tridimensional enantiopuro con orden magnético.²⁴ Sin embargo, el uso de la sal tris(diimina)rutenio(II) presenta un inconveniente a la hora de estudiar el fenómeno de dicroísmo circular magnético, debido a la presencia de una intensa banda de transferencia de carga metal-ligando en el visible. Por ello, cuando se midió el espectro de dicroísmo circular magnético del complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ppy})][\text{MnCr}(\text{ox})_3]$ (bpy = 2,2'-bipiridina y ppyH = 2-fenilpiridina), se observó que la presencia de este tipo de complejos reducían enormemente el impacto relativo de los efectos magneto-quirales sobre la absorción total del material.

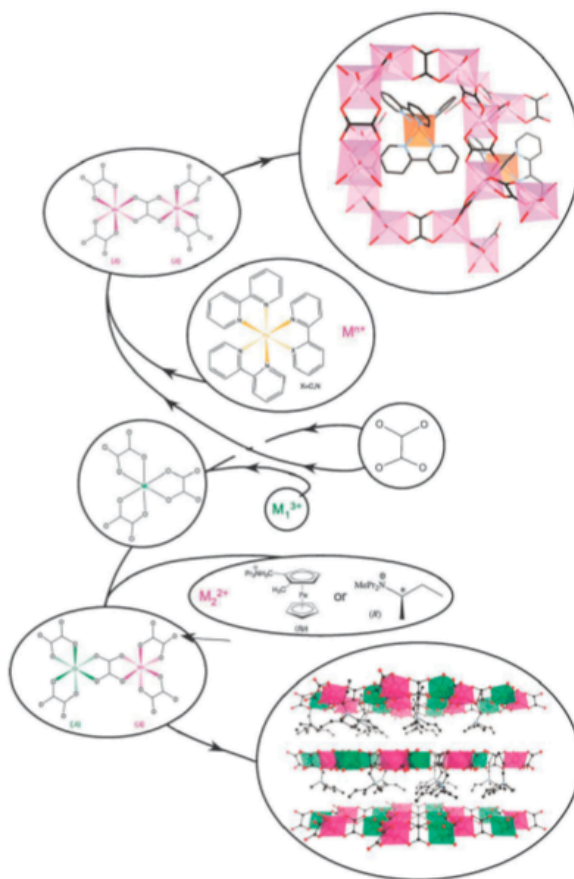


Figura III.5. Autoensamblado molecular en polímeros de coordinación 2D y 3D con ligandos oxalato

Interacción entre quiralidad y otras propiedades físicas. Hasta ahora hemos descrito las diferentes estrategias empleadas para la síntesis de sistemas quirales. Sin duda, lo interesante de estos compuestos es que deben permitir estudiar la influencia de la quiralidad en otras propiedades.

Imanes quirales. Durante mucho tiempo se pensó que la pureza enantiomérica de un material no afectaba a sus propiedades magnéticas. Sin embargo, cuando se rompe la simetría espacial en un compuesto, es decir cuando se tienen compuestos quirales, las interacciones antisimétricas de DM pueden jugar un importante papel en las propiedades magnéticas. Así, por ejemplo es frecuente la aparición de un “canting” en lugar del orden antiferromagnético colineal.^{12,13,20e,23c} La influencia de esta interacción es más evidente en interacciones antiferromagnéticas. Así, la presencia de un orden antiferromagnético colineal daría lugar a una pequeña disminución en la susceptibilidad magnética por debajo de la temperatura de Néel, mientras que, si la interacción antisimétrica de DM fuese operativa, se observaría un ligero incremento en la susceptibilidad magnética. Cuando los compuestos presentan un orden ferro- o ferrimagnético la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura no se puede usar para determinar la presencia de interacciones antisimétricas de DM. Para ello, se usa la difracción de neutrones y la espectroscopía de muones, las cuales permiten conocer la orientación de los espines en un material. No obstante, y pese a los esfuerzos realizados en este sentido intentando medir sobre monocristales de grandes dimensiones o sobre muestras en polvo deuteradas, ambas técnicas se mostrarán poco efectivas a la hora de diferenciar las estructuras magnéticas de dos enantiómeros.²⁵

Por otra parte, cuando en un compuesto se pierde la simetría espacial, además del efecto de dicroísmo magneto quiral (comentado en la introducción del Capítulo I), pueden aparecer numerosas propiedades ópticas y eléctricas²⁶ tales como la generación del segundo armónico y la ferroelectricidad.

Compuestos con generación del segundo armónico. El hecho de utilizar fotones para transmitir, procesar y almacenar señales, ha dado y dará lugar a un amplio abanico de aplicaciones en el campo de las tecnologías de la información.²⁷ Por ello, durante los últimos años, el estudio de materiales con interesantes propiedades de óptica no lineal se ha convertido en uno de los campos de investigación más emergentes dentro de la fotónica. El término óptica no lineal se acuñó para describir la relación no lineal existente entre la polarizabilidad eléctrica y el campo eléctrico en un medio ópticamente activo, apareciendo la generación del segundo armónico como uno de los fenómenos más comunes en materiales que presentan dicho fenómeno. Así, al incidir un haz de luz sobre un material que presenta este fenómeno, se obtiene una radiación donde la frecuencia de los fotones que la constituyen es el doble que la de los incidentes, como consecuencia de una reagrupación, mediada por el material, de dos fotones para dar lugar a uno con el doble de energía.

El fenómeno de generación del segundo armónico fue demostrado, por primera vez, por Franklen *et al.* en 1961.²⁸ En este trabajo pionero, se observó cómo al irradiar un cristal de cuarzo con un láser, a una longitud de onda de 694.2 nm, se obtenía radiación ultravioleta de 347.1 nm. Como consecuencia de los resultados obtenidos en estos experimentos se llevaron a cabo numerosos estudios sobre fenómenos de óptica lineal, así como en la búsqueda de nuevos materiales que presentasen esta propiedad. Fruto de estos trabajos se observó que sólo aquellos materiales que cristalizan en un grupo espacial no centrosimétrico pueden presentar generación del segundo armónico.²⁹

De este modo, explorando el campo de los materiales puramente inorgánicos, se descubrieron numerosos compuestos que cristalizaban en un grupo espacial no centrosimétrico y que presentaban generación del segundo armónico. Siendo, alguno de los ejemplos más relevantes, el dihidrógeno fosfato de potasio (KDP = KH_2PO_4), el niobiato de litio (LiNbO_3) y el niobiato de bario y sodio ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$). Por otro lado, unos años más tarde, se exploró la utilización de compuestos puramente orgánicos. Así, de entre los diferentes compuestos testados, se encontró que la urea era el compuesto que presentaba mayor eficiencia en la generación del segundo armónico y, sumado a su abundancia, se empezó a utilizar como estándar.³⁰

Al estudiar la generación del segundo armónico, desde un punto de vista microscópico, se observó su relación con la hiperpolarizabilidad de una molécula, siendo ésta mayor a medida que aumenta su momento de transición así como, la diferencia entre el momento dipolar del estado fundamental y el estado excitado.³¹ De este modo, aquellas moléculas compuestas por grupos dadores y aceptores presentarán dichas propiedades. Sin embargo, el inconveniente que presentan este tipo de moléculas es que suelen presentar un elevado momento dipolar, el cual induce la formación de retículos centrosimétricos como consecuencia de sus interacciones dipolo-dipolo lo que acaba por eliminar este efecto.³² Se propusieron diversas estrategias, con la intención de solucionar este inconveniente, tales como la formación de polímeros cargados, en los cuales la asimetría sería impuesta por un campo eléctrico externo,³³ la utilización de películas delgadas donde la asimetría viene dada por los defectos intrínsecos de la superficie,³⁴ o más interesantemente para el tema de esta tesis, la encapsulación de moléculas polares dentro de estructuras porosas asimétricas.³⁵

A diferencia de los materiales puramente orgánicos e inorgánicos descritos anteriormente, una de las ventajas que presentan los polímeros de coordinación es poder hacer uso del diseño racional para obtener redes no centrosimétricas con potenciales propiedades de óptica no lineal. Los diferentes polímeros de coordinación obtenidos, que presentan generación del segundo armónico, se pueden englobar en seis grandes grupos:

(i) Las redes de tipo diamante presentan un motivo estructural con una fuerte tendencia a permitir estructuras de tipo no centrosimétricas;³² a pesar que el diamante cristaliza en un grupo espacial centrosimétrico, $Fd\bar{3}m$, como consecuencia de la presencia de un centro de inversión en medio del enlace C-C. Existen diversas formas de romper esta centrosimetría. Por un lado, utilizando ligandos puentes asimétricos y por otro, tener nodos adyacentes diferentes.

Un ejemplo relevante de este primer grupo, se encuentra en el trabajo pionero realizado por Lin *et al.*,³⁶ donde se utilizan centros metálicos que puedan dar lugar a entornos de coordinación tetraédricos (Zn^{2+} , Cd^{2+}) y ligandos puente lineales asimétricos, tales como *p*-piridinacarboxilato y sus derivados. La utilización de estos ligandos puente asimétricos, no sólo permite eliminar el centro de simetría en la red del polímero de coordinación, sino que también introduce una asimetría electrónica, la cual es la llave para obtener grandes hiperpolarizabilidades. La síntesis de estos compuestos fueron llevadas a cabo mediante reacción hidrotermal,

en las cuales el ligando piridinacarboxilato se forma en el medio de reacción a partir de los precursores cianuros o ésteres. El primer compuesto que se obtuvo en esta familia fue el $\text{Zn}(\text{inic})_2$ (inic = bis(*isonicotinato*)), el cual cristaliza en el grupo espacial $P2_12_12_1$ y consiste en una estructura tipo diamante, donde los iones metálicos Zn^{2+} presentan un entorno de coordinación tetraédrico compuesto por dos nitrógenos piridina y dos oxígenos carboxilato de cuatro ligandos *isonicotinato* diferentes. La intensidad de la señal de generación del segundo armónico es 1.5 veces mayor que la del α -cuarzo. Se obtuvieron dos polímeros de coordinación con estructura tipo diamante mediante similares condiciones de reacción con el ión Cd^{2+} .³⁷ Sin embargo, en ambos casos se trataba de estructuras interpenetradas, debido en parte a la tendencia del Cd^{2+} a presentar un índice de coordinación mayor de cuatro. Como consecuencia de la aparición de una interpenetración par, la estructura en conjunto era centrosimétrica y por tanto no presentaban óptica no lineal.

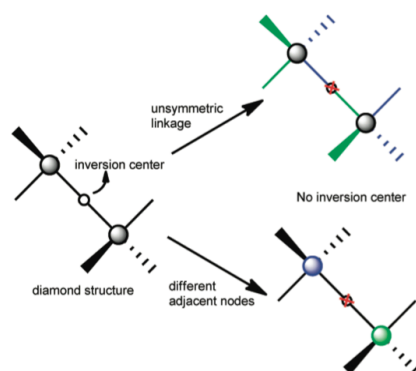


Figura III.6. Representación de las dos posibles vías para romper la centrosimetría en estructuras tipo diamante.

El profesor Lin llegó a la conclusión de que, cuanto mayor era la longitud del ligando puente, mayor era la intensidad de la señal de SHG y mayor el grado de interpenetración en las redes de tipo diamante formadas. Además, analizando las estructuras cristalinas de los compuestos sintetizados, observó como se obtenía una relación lineal entre la longitud del ligando puente, de tipo *p*-piridinacarboxilato, y el grado de interpenetración de las redes formadas. Merecen mención especial, los polímeros de coordinación formados por Cd^{2+} y Zn^{2+} con el ligando 4-[2-(4-piridil)etenil]benzoato, los cuales dan lugar a intensidades de SHG comparables con las del niobiato de litio, que es el material que se utiliza actualmente en dispositivos electrónicos.³⁸

Por otro lado, también es posible romper esta centrosimetría construyendo polímeros de coordinación con nodos adyacentes diferentes. Esta estrategia empleada por Guo *et al.*³⁹ utiliza ligandos tipo metano con substituyentes aromáticos carboxilato y complejos polinucleares tetratópicos de $\text{Zn}(\text{II})$, obteniéndose estructuras tipo diamante no centrosimétricas donde existen dos tipos de nodos, uno formado por el átomo de carbono con hibridación sp^3 del ligando tipo metano y otro formado por el complejo polinuclear tetratópico.

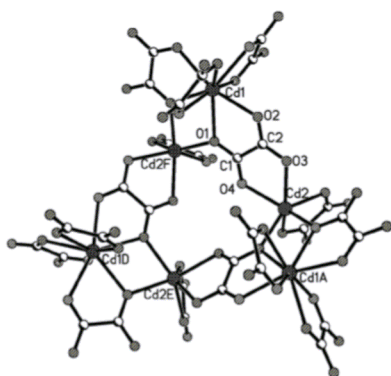


Figura III.7. Polímeros de coordinación tridimensionales con estructura tipo diamante.

(ii) Además de las redes tipo diamante, existen otros compuestos tridimensionales con interesantes propiedades de SHG, sintetizados a partir de diferentes ligandos puente, como piridinadicarboxilato, *isofthalato*, *picolinato* y *isonicotinato*, entre otros.⁴⁰ Por ejemplo, utilizando el ligando (4-(2-(piridina-3-il)vinil)fenil)fosfonato se obtuvo una serie de compuestos *isorreticulares* con Mn^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} que cristalizan en el grupo espacial $Fdd2$ y presentan elevadas intensidades de SHG.⁴¹

(iii) La organización de dadores y aceptores en una molécula con propiedades de óptica no lineal, no se encuentra limitada a una disposición lineal de los mismos. De hecho, es posible obtener polímeros de coordinación no centrosimétricos a partir de moléculas con un eje de rotación ternario, también conocidas como moléculas octupolares.⁴²

a)



b)

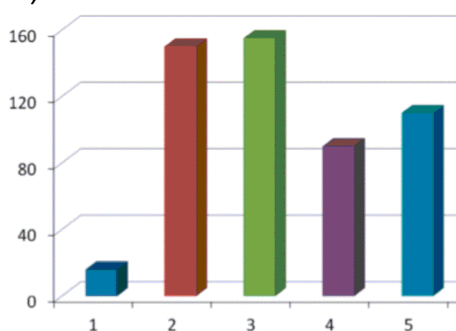


Figura III.8. (a) Vista del polímero de coordinación tridimensional $(\text{H}_2\text{NMe}_2)_2[\text{Cd}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (b) Comparativa de las intensidades de la señal de SHG de KDP(1), $(\text{H}_2\text{NMe}_2)_2[\text{Cd}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $(\text{NH}_4)_2[\text{Cd}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3), $(\text{Na})_2[\text{Cd}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) y $(\text{K})_2[\text{Cd}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5).

De este modo, Cui *et al.*⁴³ han sintetizado recientemente un polímero de coordinación aniónico tridimensional octupolar de fórmula $(\text{H}_2\text{NMe}_2)_2[\text{Cd}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que cristaliza en el grupo espacial no centrosimétrico $I\bar{4}3d$. Además, este compuesto presenta una SHG que depende del contracción que forma la red. Así, mientras que con el catión original $[\text{H}_2\text{NMe}_2]^+$ muestra una intensidad 150 veces superior que el α -cuarzo, cuando éste se intercambiaba por

NH_4^+ , K^+ o Na^+ la intensidad de las señales de SHG cambiaba a 155, 90 y 110 veces la del α -cuarzo, respectivamente.

(iv) La obtención de polímeros de coordinación bidimensionales que cristalizasen en un grupo espacial no centrosimétrico fue explorado por primera vez por Lin *et al.*⁴⁴ Para ello, utilizaron ligandos tipo *m*-piridinacarboxilato que se enlazan a los iones metálicos para dar lugar a compuestos con canales cuadrados o romboédricos. Como consecuencia del modo de coordinación de estos ligandos, se crea un entorno de coordinación asimétrico, donde la simetría más alta, que se podía formar alrededor de los centros metálicos (Zn^{2+} y Cd^{2+}), era C_{2v} , que estaba formado por dos nitrógenos piridina y dos (cuatro) oxígenos carboxilato de cuatro ligandos diferentes para dar lugar a geometrías *cis*-octaédricas (tetraédricas). Un ejemplo representativo es el compuesto bidimensional $\text{Zn}(\text{nic})_2$, que presenta canales romboédricos donde los iones de $\text{Zn}(\text{II})$ ocupan los vértices y presentan un entorno de coordinación octaédrico distorsionado formado por cuatro oxígenos de dos carboxilatos didentados y dos nitrógenos piridina en una conformación *cis*.

De este modo la utilización de ligandos asimétricos se muestra como una estrategia efectiva para la obtención de compuestos no centrosimétricos en un plano. No hay que olvidar la posibilidad de que un compuesto acabe cristalizando en un grupo espacial centrosimétrico por la existencia de un centro de simetría que relacione los diferentes planos no centrosimétricos como consecuencia de dejar una dirección sin interacciones covalentes.

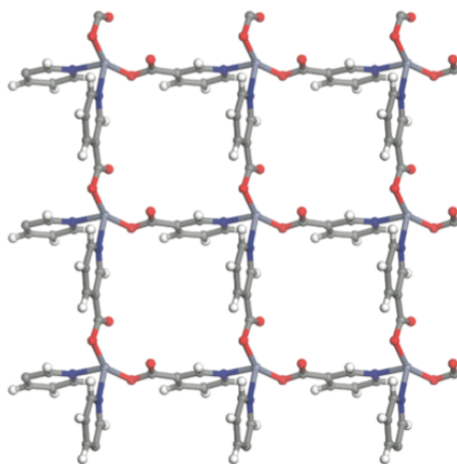


Figura III.9. Vista de los canales cuadrados del polímero de coordinación $\text{Zn}(\text{nic})_2$.

(v) Si la síntesis racional de polímeros de coordinación bidimensionales ya se plantea como un trabajo de extrema dificultad sintética, aún lo es más la obtención de polímeros de coordinación monodimensionales no centrosimétricos. Así, el primer polímero de coordinación no centrosimétrico que presenta SHG fue nuevamente obtenido por el grupo del Profesor Lin. En este compuesto, los iones $\text{Zn}(\text{II})$ se coordinan a los ligandos 3-(4-(2-(piridina-4-il)vinil)fenil)acrilato (pec) para dar lugar a cadenas en zig-zag de fórmula $[\text{Zn}(\text{pec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, donde en este caso los grupos piridilo no coordinan a los iones Zn^{2+} . El empaquetamiento

cristalino de estas cadenas da lugar a un composto tridimensional donde se formaban canales de aproximadamente 4.6 x 11.8 Å en la dirección del eje *c*.⁴⁵

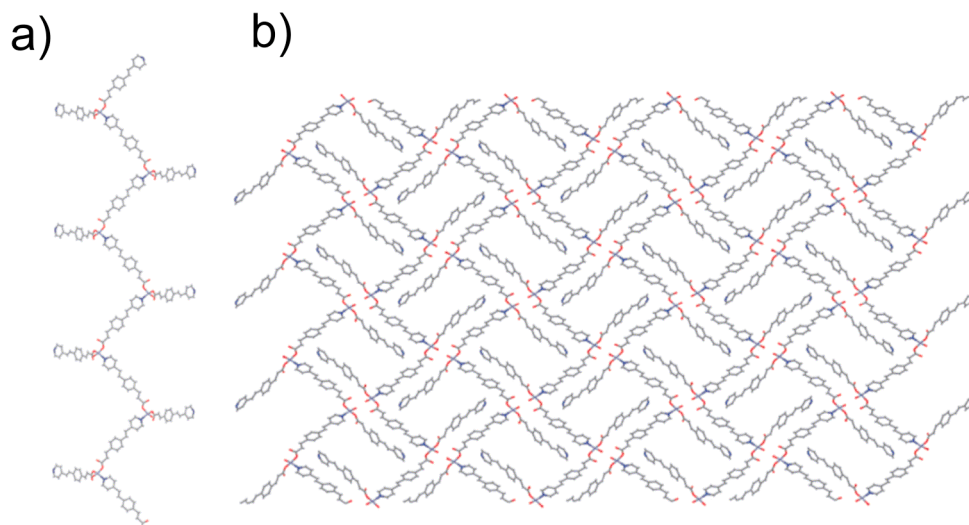


Figura III.10. (a) y (b) Vista en perspectiva de la cadena monodimensional $[\text{Zn}(\text{pec})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y de su empaquetamiento cristalino, respectivamente.

Además, también es posible obtener polímeros de coordinación monodimensionales no centrosimétricos por la influencia del contraíón en el empaquetamiento cristalino. Teo *et al.*⁴⁶ estudiaron dicha influencia, observando que contraíones centrosimétricos (tipo las entidades diméricas $[(18\text{-corona-}6)_2\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$) daban lugar a compuestos centrosimétricos mientras que si se utilizaban contraíones no centrosimétricos ($[(18\text{-corona-}6)\text{K}]^+$) se obtenían compuestos con SHG.

(vi) Como se ha visto en alguno de los casos anteriores, la obtención de polímeros de coordinación quirales que presenten SHG, en bastantes ocasiones, dista mucho de considerarse una síntesis racional. No obstante, la obtención de polímeros de coordinación no centrosimétricos, a partir de precursores quirales, a priori, se presenta como una estrategia de síntesis sencilla y sobretodo racional. Siguiendo ésta estrategia de síntesis, Radhakrishnan *et al.*⁴⁷ hicieron reaccionar el ligando quiral *N,N'*-bis(4-cianofenil)-(1*R*,2*R*)-diaminociclohexano (BCDC) con los iones metálicos Ag^+ y Cu^+ , obteniendo los polímeros de coordinación $[\text{Ag}(\text{BCDC})]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{BCDC})]\text{PF}_6 \cdot \text{THF}$, que presentaban SHG.

Interesantemente, la coexistencia de ambos fenómenos (orden magnético y SHG) en un mismo material puede dar lugar a la aparición de un nuevo fenómeno como es la generación del segundo armónico inducida por la magnetización (MSGH son las siglas en inglés de “Magnetisation Induced Second Harmonic Generation”). Si bien, de momento, no existen muchos ejemplos de este nuevo efecto, su existencia se pudo comprobar en imanes quirales, al medir la propiedades de SHG del compuesto $[\text{N}((S)\text{-}i\text{-Bu})\text{MePr}_2][(\Delta)\text{Mn-}(\Delta)\text{-Cr}(\text{ox})_3]$ en función de la temperatura. Se observó que la intensidad de la señal aumentaba al

disminuir la temperatura, una vez sobrepasada la temperatura de Curie del mismo.⁴⁸

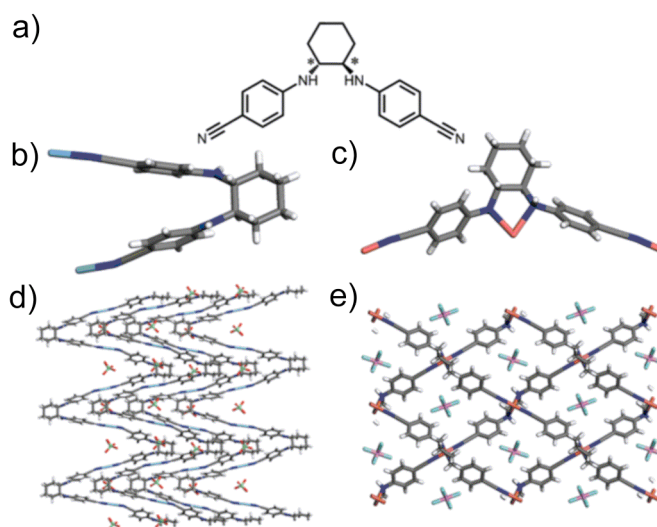


Figura III.11. (a) Estructura del ligando quiral BCDC. (b) y (c) Configuración *exo* y *endo* del ligando BCDC en el compuesto $[\text{Ag}(\text{BCDC})]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{BCDC})]\text{PF}_6 \cdot \text{THF}$, respectivamente. (d) y (e) Vista del empaquetamiento cristalino de $[\text{Ag}(\text{BCDC})]\text{ClO}_4$ y $[\text{Cu}(\text{BCDC})]\text{PF}_6 \cdot \text{THF}$, respectivamente.

Compuestos ferroeléctricos. Además de poder observar interesantes fenómenos ópticos cuando se rompe la simetría espacial, se pueden observar interesantes propiedades eléctricas como la ferroelectricidad. Los compuestos ferroeléctricos son un tipo especial de dieléctricos y un subgrupo de piroeléctricos y piezoeléctricos, que se distinguen de los demás porque muestran una polarización eléctrica espontánea, la cual puede ser controlada mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. Resulta interesante destacar, que los compuestos que son ferroeléctricos, muestran simultáneamente piroelectricidad, piezoelectricidad y SHG.⁴⁹ Teniendo en cuenta la definición de ferroeléctrico, solo lo serán aquellos que cristalicen en uno de los siguientes grupos polares: C_1 , C_s , C_2 , C_{2v} , C_3 , C_{3v} , C_4 , C_{4v} , C_6 y C_{6v} (Figura III.12).

El primer compuesto en el que se descubrieron propiedades ferroeléctricas fue el $[\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,⁵⁰ también conocido como sal de Rochelle, por Valasek a principios del siglo XX. Sin embargo, los comienzos en el estudio de los materiales ferroeléctricos no resultaron fáciles debido a la inestabilidad, la complejidad estructural de este material y a la falta de nuevos ejemplos. De hecho, no fue hasta quince años más tarde, cuando Busch y Scherrer descubrieron las propiedades ferroeléctricas en el KH_2PO_4 y en otros compuestos relacionados, los cuales se enlazaban mediante interacciones por puente de hidrógeno.⁵¹ No obstante, el punto de inflexión, en el estudio de los materiales ferroeléctricos, no se produjo hasta principios de los años 40, cuando se descubrió el primer compuesto cuyo empaquetamiento cristalino no estaba formado por puentes de hidrógeno y que presentaba propiedades ferroeléctricas, el BaTiO_3 .⁵² Además, junto con éste compuesto, en los años sucesivos se fueron obteniendo otros compuestos como el

titanato o zirconato de plomo $[\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3]$, así como el niobiato de litio LiNbO_3 , que dieron un rápido avance en el campo de los materiales ferroeléctricos.

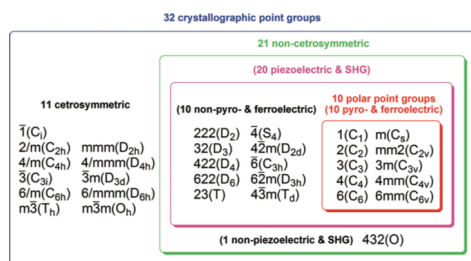


Figura III.12. Relación entre ferroelectricidad, piroelectricidad, piezoelectricidad y SHG según los diferentes grupos puntuales.

Las propiedades ferroeléctricas en un compuesto están directamente relacionadas con la aparición y el cambio de la polarizabilidad eléctrica en una estructura. Así, la aparición de polarizabilidad eléctrica en un material, va acompañada de una transición de fase de paraeléctrico a ferroeléctrico, que lleva asociada un cambio en diversas propiedades físicas alrededor de la temperatura de transición (T_C). Esta transición, normalmente, da lugar a fuertes anomalías en las propiedades dieléctricas, elásticas y térmicas, entre otras, del material.⁵³ Del mismo modo, la transición puede verse afectada por diferentes estímulos externos tales como la presión, el campo eléctrico, etc. El cambio de la polarizabilidad eléctrica, se puede detectar mediante la aparición de dominios eléctricos realizando medidas de histéresis de la polarizabilidad en función del campo eléctrico.

La presencia de ferroelectricidad en un material, es fruto de un alineamiento colectivo de los momentos dipolares que lo forman, dando lugar a una polarización espontánea (P_s). De este modo, la existencia de un estado polar, permite la posibilidad de observar una transición estructural desde un fase paraeléctrica de alta simetría a alta temperatura a una fase ferroeléctrica de baja simetría a baja temperatura. Como consecuencia de este cambio de fase, algunos de los elementos de simetría en la fase de alta temperatura se perderán al encontrarse por debajo de la T_C , es decir habrá disminuido la simetría. Cuando esto ocurre, es necesario introducir un parámetro de orden que monitorize el grado de orden del sistema, el cual será cero por encima de T_C y diferente de cero por debajo T_C . Así, para los sistema ferroeléctricos, el parámetro de orden utilizado para monitorizar el cambio de fase es la P_s , la cual presenta un cambio discontinuo cuando se trata de una transición de primer orden o un cambio continuo para las transiciones de fase de segundo orden (Figura III.13b).

Los métodos de caracterización utilizados para estudiar una transición de fase son muy diversos y van desde los métodos de análisis térmicos, las medidas de constante dieléctrica, la determinación estructural y las medidas espectroscópicas. Mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC son las siglas en inglés de "Differential Scanning Calorimetry") y la C_p se puede obtener información de la transición de fase. Así, por ejemplo en una curva de DSC, mientras que una transición de primer orden se observa como un pico, una transición de segundo orden presenta forma de escalón.

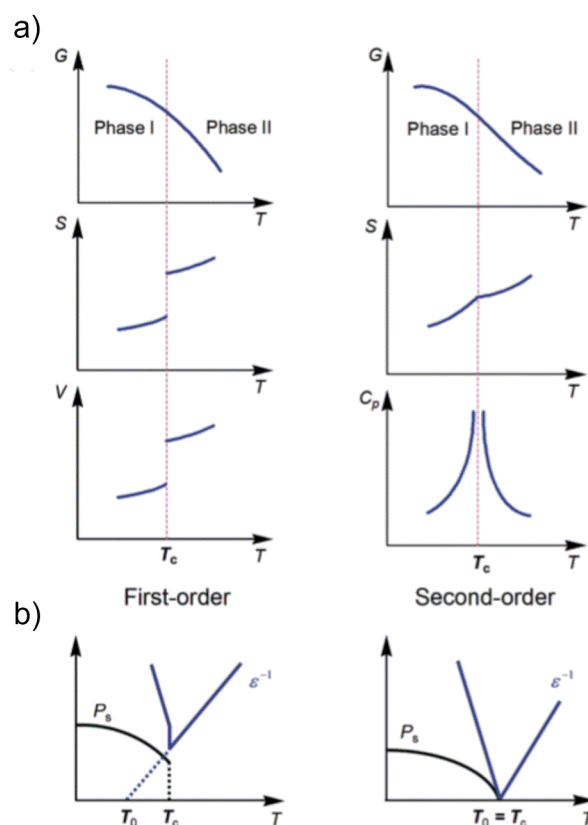


Figura III.13. Representación de la dependencia con la temperatura de diferentes propiedades físicas (a), la constante dieléctrica y la polarización (b) en las transiciones de fase de primer y segundo orden.

Debido a que la transición de fase, en el fondo, es un cambio de fase estructural, un estudio estructural detallado parece indispensable para entender el origen de la ferroelectricidad. La cual puede originarse por un desplazamiento de los iones o por un ordenamiento de los grupos eléctricamente activos en el mismo sentido en el empaquetamiento cristalino. Además, hemos de recordar que por debajo de la temperatura de transición de fase, tiene lugar una disminución de la simetría. Así, en la fase paraeléctrica un compuesto puede pertenecer a cualquiera de los 32 grupos puntuales, sin embargo en la fase ferroeléctrica el compuesto ha de cristalizar en uno de los 10 grupos puntuales que incluyen los 68 grupos espaciales polares. Por ello la difracción de rayos-X, así como la difracción de neutrones, son las herramientas utilizadas para observar estos cambios en la simetría del compuesto.

Sin embargo, a menudo los estudios estructurales sobre monocristales en las fases paraeléctrica y ferroeléctrica son complicados de llevar a cabo. Como alternativa, se pueden realizar medidas de SHG para seguir la transición de fase en un compuesto ferroeléctrico, debido a la sensibilidad que muestran las señales de SHG a los cambios estructurales en un empaquetamiento cristalino al pasar de una fase paraeléctrica centrosimétrica a otra ferroeléctrica no centrosimétrica. Por otro

lado, también resulta interesante destacar que, además de las anteriores técnica descritas, la transición de fase ferroeléctrica también se puede seguir mediante diferentes técnicas espectroscópicas, tales como infrarrojo, Raman, dispersión de neutrones y RMN en estado sólido.⁵⁴

Por otro lado, las medidas de la variación de la polarizabilidad de un material frente al campo eléctrico aplicado ($P-E$), se convierten en una prueba directa de la ferroelectricidad. Esto es, en un reflejo macroscópico del cambio en la polarización, en otras palabras, se estudia como cambian de signo los dominios eléctricos formados al aplicar un campo eléctrico, cuando nos encontramos por debajo de la temperatura de transición de fase, entendiéndose por dominios eléctricos a las regiones del cristal donde la polarización espontánea está uniformemente orientada. Como se observa en la Figura III.14, la representación de la polarizabilidad frente al campo eléctrico aplicado tiene una forma característica de bucle de histéresis para los materiales ferroeléctricos, de la cual se pueden extraer algunos parámetros característicos para describir la ferroelectricidad tales como P_s (OI), polarización remanente (P_r , OD o OG) y el campo coercitivo (E_c , OE o OH). Además, resulta interesante comentar que la transición de fase ferroeléctrica es un proceso activado que depende de la temperatura y de la fuerza del campo externo aplicado.

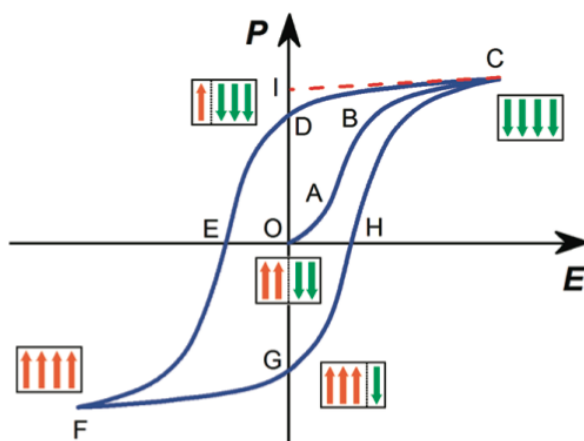


Figura III.14. Curva de histéresis típica de la representación gráfica de la polarización de un material frente al campo eléctrico aplicado. El cambio de polarización se muestra mediante flechas, las cuales representan los diferentes dominios eléctricos de polarización.

Desde un punto de vista microscópico, un cristal ferroeléctrico consiste en un número igual de dominios eléctricos positivos y negativos, es decir, no existe una carga global neta de polarización. Sin embargo, al aplicar campos eléctricos positivos pequeños, se observa una relación lineal entre P y E , comportándose el cristal como un dieléctrico normal (OA), como consecuencia de que el campo eléctrico aplicado no es suficientemente grande y no puede afectar a la polarización ferroeléctrica del material. No obstante, cuando el campo eléctrico aplicado es cercano a E_c , los dominios negativos van transitando y la polarización aumenta rápidamente (AB). Así, a campos eléctricos elevados todos los dominios se encuentran alineados en el sentido positivo como un solo dominio, alcanzándose el

estado de saturación (BC). Del mismo modo, al disminuir el campo eléctrico aplicado, la polarización va disminuyendo (CD) aunque no abruptamente debido a que algunos dominios permanecen alineados en la dirección positiva, obteniéndose a partir de la intersección de la curva de polarización con el eje de las y el valor de P_r (OD). No obstante, al aplicar un campo eléctrico negativo e igual a E_c , la polarización disminuye abruptamente a cero, y al ir aplicando campos más negativos se llega finalmente al estado de saturación negativa, donde todos los dominios están orientados en el sentido contrario que en la saturación positiva. Finalmente para completar el bucle de histéresis (CDEFGHC), simplemente se deshace el camino hecho.

Además, el bucle de histéresis en $P-E$, también puede incluir pequeñas contribuciones del desplazamiento dieléctrico y de la conductividad eléctrica, aunque normalmente son despreciables. No obstante, cuando la contribución de la conductividad eléctrica empieza a no ser despreciable, se observa cómo las curvas del bucle de histéresis se redondean. En estos casos no se puede utilizar la curva de histéresis para demostrar la ferroelectricidad y se necesitan otras medidas complementarias, como las que se han explicado anteriormente.

El diseño racional de polímeros de coordinación con propiedades ferroeléctricas ha permitido durante los últimos años aumentar notablemente el número de compuestos ferroeléctricos.⁵⁵⁻⁶⁶ A pesar de que no todos los compuestos obtenidos son, estrictamente hablando, polímeros de coordinación (en base a la clasificación detallada en el Capítulo II), ya que su empaquetamiento cristalino tridimensional está formado mediante interacciones por puentes de hidrógeno; hemos decidido considerarlos, debido a su relevancia en el campo de investigación de los materiales ferroeléctricos.

Materiales multiferroicos. Como ya hemos visto, la coexistencia de dos propiedades físicas en un material puede dar lugar a la aparición de nuevos fenómenos tales como generación del segundo armónico. Así pues, del mismo modo, la interacción de la ferroelectricidad y el ferromagnetismo en un compuesto, puede dar lugar a la obtención de un nuevo tipo de material multifuncional acuñado como multiferroico.

Uno de los mayores desafíos en el campo de los compuestos multiferroicos es poder interconectar el orden eléctrico y magnético de un material, es decir ser capaces de controlar la polarizabilidad eléctrica de un material aplicando un campo magnético externo o la orientación del momento magnético del mismo mediante un campo eléctrico. Así, si esto se pudiese conseguir, sería posible utilizar los multiferroicos en aplicaciones de espintrónica y de almacenamiento de datos.⁶⁷ No obstante, el interés de los materiales multiferroeléctricos es tan grande que incluso si la ferroelectricidad y el ferromagnetismo simplemente coexisten, y no interactúan, éste tipo de materiales siguen teniendo interés en aplicaciones tales como memorias de cuatro niveles.⁶⁸

Además, desde un punto de vista sintético, los multiferroicos representan un desafío, ya que como no se conoce con seguridad el mecanismo que relaciona la ferroelectricidad y el ferromagnetismo, resulta difícil proponer estrategias de síntesis racionales que permitan obtener estos materiales. Así, las diferentes

estrategias que se han propuesto para llevar a cabo una síntesis racional de compuestos multiferroicos son básicamente las mismas a las descritas anteriormente con el fin de obtener imanes quirales. De este modo, las propiedades que se desean incorporar en la red, vendrían dadas por cada una de las entidades constituyentes del polímero de coordinación. Mientras que, la simetría cristalina y la relación entre las propiedades serían controladas a través de la ingeniería cristalina, haciendo uso de las interacciones moleculares y supramoleculares.

Sin embargo, la obtención de este tipo de compuestos no es ni mucho menos fácil. Así, la estrategia ampliamente seguida por muchos grupos de investigación ha sido la utilización de ligandos enantiopuros, ya bien sea en solitario o conjuntamente con coligandos quirales. Un primer intento se llevó a cabo mediante la reacción de un cloruro de una tierra rara con β -dicetonato y (*R,R*)-1,2-diamino-1,2-difenil-etano.⁶⁹ Como era de esperar, al usar ligandos enantiopuros, el compuesto obtenido cristaliza en el grupo espacial quiral $P2_1$. Los valores de las medidas dieléctricas de la permitividad dieléctrica relativa varían desde 40 a lo largo del eje *c* hasta 240, a lo largo del eje *a*. Éste comportamiento anisotrópico se puede explicar en base a la orientación relativa con respecto a las direcciones cristalográficas que adquirirían las dos moléculas independientes presentes en la unidad asimétrica. Finalmente, al realizar las medidas a temperatura ambiente de la polarización frente al campo eléctrico, se observó una curva con histéresis con valores máximos de $0.39 \mu\text{C cm}^{-2}$. No obstante, este compuesto no presenta orden magnético por lo que no se puede considerar como multiferroico.

Recientemente, se han publicado los primeros ejemplos de polímeros de coordinación multiferroicos de base molecular. En primer lugar, se sintetizó una familia de compuestos multiferroicos con ligandos formiato de fórmula general $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}^{\text{III}}(\text{HCOO})_3]$ (*M* = Mn, Fe, Co, Ni y Zn). Estos compuestos, fueron sintetizados por Kobayashi *et al.*⁵⁷ mediante reacción solvothermal del ácido fórmico con la sal de cloruro del metal en presencia de una amina alifática en una mezcla agua-dimetilformamida, que por descomposición forma el catión dimetilamonio.

El estudio cristalográfico de estos compuestos a alta temperatura, reveló que cristalizaban en el grupo espacial centrosimétrico $R\bar{3}c$ y que los iones metálicos M^{2+} presentaban un entorno de coordinación octaédrico formado por seis átomos de oxígeno de seis ligandos formiato dando lugar a una red tridimensional. Los cationes dimetilamonio se encuentran desordenados dentro de la red con tres orientaciones posibles. Sin embargo, al medir, las propiedades ferroeléctricas de esta serie de compuestos Cheetham *et al.*⁵⁸ observaron una transición de fase de tipo II, en la que la constante dieléctrica disminuía abruptamente a 185, 160, 165, 180 y 156 K al enfriar, para los compuestos con Mn, Fe, Co, Ni y Zn, respectivamente. Además, interesantemente en toda la serie de compuestos, se observó un ciclo de histéresis de alrededor de 10 K, así como altos valores de la constante dieléctrica (> 15) en la fase paraeléctrica (Figura III.15).

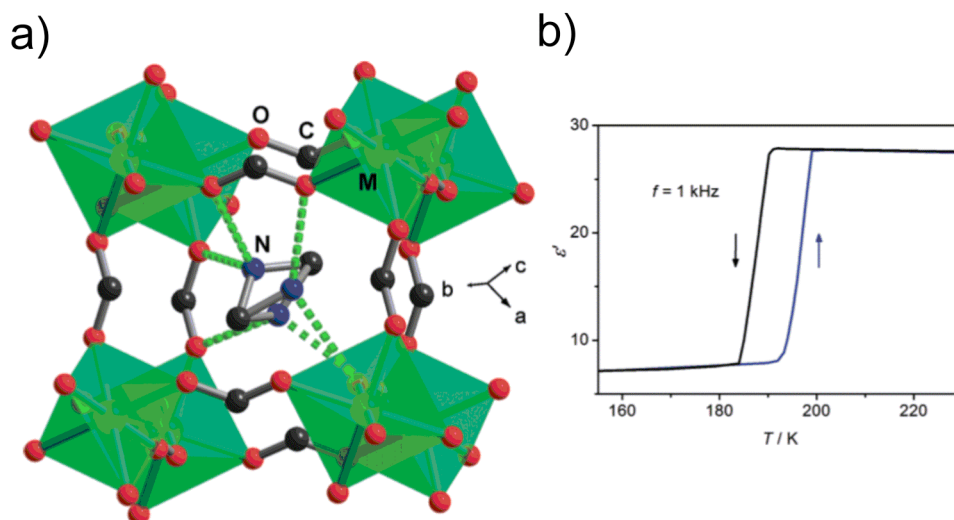


Figura III.15. (a) Vista en perspectiva del compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$ en la fase paraeléctrica. (b) Representación gráfica de la constante dieléctrica frente a la temperatura para el compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$.

Polímeros de coordinación luminiscentes. Luminiscencia, es el término acuñado para un proceso en el cual un compuesto emite luz al absorber energía. Existen, básicamente, dos tipos de procesos luminiscentes, la fluorescencia y la fosforescencia, los cuales se diferencian en la multiplicidad de espín del estado desde el que se produce el proceso de relajación radiativo. La fluorescencia se refiere a la emisión de luz desde un estado con la misma multiplicidad que el estado fundamental y el proceso no suele durar más de unos 10 ns. Sin embargo la fosforescencia se refiere a la emisión de luz entre estados con diferente multiplicidad, y el proceso puede durar de microsegundos a horas.

El origen de la luminiscencia, en los polímeros de coordinación obtenidos hasta el momento es de diversa naturaleza. Así, la luminiscencia puede aparecer por: (i) excitación directa de los ligandos orgánicos (especialmente en ligandos con electrones π conjugados), (ii) una emisión centrada en el metal (ampliamente observado en los polímeros de coordinación con lantánidos, mediante el llamado efecto antena), (iii) una transferencia de carga del ligando al metal (LMCT son las siglas en inglés de “Ligand to Metal Charge Transfer”) o del metal al ligando (MLCT son las siglas en inglés de “Metal to Ligand Charge Transfer”) y (iv) moléculas adsorbidas o encapsuladas en los poros del polímero de coordinación.

Luminiscencia centrada en el ligando. Generalmente cuando una molécula orgánica absorbe un fotón de luz, de energía adecuada, tiene lugar una cadena de procesos como conversión interna o relajación vibracional, fluorescencia, cruzamiento entre sistemas y fosforescencia (Figura III.16). La fluorescencia de moléculas orgánicas es debida a la transición radiativa, permitida por el espín, desde el primer estado excitado singulete (S_1) al estado singulete fundamental (S_0). Por su parte la fosforescencia se refiere al proceso de transición radiativa desde el primer estado excitado triplete (T_1) al estado fundamental singulete (S_0), el cual

está prohibido por el espín y de ahí su mayor tiempo de vida. Las propiedades luminiscentes se pueden caracterizar por los siguientes parámetros: (1) el espectro de luminiscencia, que se basa en la representación gráfica de la intensidad de luminiscencia frente a la longitud de onda, (2) el rendimiento cuántico, el cual da idea de la eficiencia del proceso de fluorescencia y se define como la relación entre el número de fotones emitidos en el proceso de fluorescencia con el número de fotones absorbidos y (3) el tiempo de vida, el cual se refiere al tiempo promedio en que una molécula está en el estado excitado antes de emitir un fotón y que es inversamente proporcional a la suma de las constantes de los procesos radiativos y no radiativos.

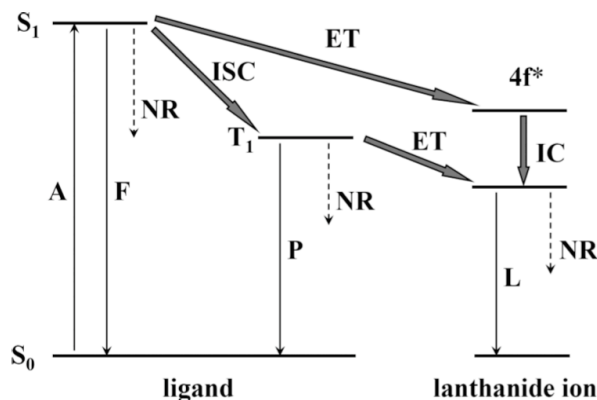


Figura III.16. Representación esquemática de los diferentes fenómenos luminiscentes que se pueden dar en los polímeros de coordinación. Abreviaturas: A = Absorción, F = Fluorescencia, P = Fosforescencia, L = Luminiscencia centrada en el lantánido, ISC = cruce entre sistemas, ET = Transferencia de energía, IC = Conversión interna, S = Singulete, T = Triplete. Las flechas con trazo continuo indican procesos radiativos, mientras que las flechas con trazo discontinuo hacen referencia a procesos de relajación no radiativos.

En la síntesis de polímeros de coordinación se utilizan un gran número de ligandos con electrones π conjugados, estando formados la mayoría de ellos, por un esqueleto principal rígido, el cual se funcionaliza con grupos de tipo carboxilato o con diferentes heterocíclicos, con el fin de establecer un enlace de coordinación metal-ligando. Normalmente, la emisión de fluorescencia, por parte de los ligandos orgánicos, es similar a la emisión observada en disolución, correspondiente a la transición desde el estado excitado singulete de menor energía al estado singulete fundamental, siendo las transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ o bien $n \rightarrow \pi^*$.

Sin embargo, existen otras propiedades fluorescentes como la longitud de onda a la cual tiene lugar el máximo de emisión y el tiempo de vida, que suelen ser diferentes dependiendo de si el ligando orgánico se encuentra formando parte de un polímero de coordinación o está en disolución. Este hecho se debe a que los ligandos orgánicos se estabilizan al formar parte de los polímeros de coordinación, y como consecuencia se reducen los procesos de relajación no radiativo y aumenta la intensidad de fluorescencia, el tiempo de vida y la eficiencia cuántica. Además, en el estado sólido, las interacciones moleculares hacen que las moléculas estén muy próximas unas de otras, lo cual permite transferencias de carga entre los ligandos orgánicos, dando como consecuencia un desplazamiento en el espectro,

un ensanchamiento en la banda de emisión y una pérdida en la estructura fina de la misma. De igual modo, otros factores como el tamaño y la naturaleza de los iones metálicos, la orientación y organización de los ligandos orgánicos y el entorno de coordinación de los iones metálicos que forman el polímero de coordinación pueden terminar afectando a las propiedades fluorescentes de los ligandos orgánicos ya que estos factores pueden afectar a las diferentes interacciones *intra*- o *inter*moleculares entre los ligandos orgánicos. Por ello, controlar dichas interacciones es crucial para poder modular las propiedades de luminiscencia en los polímeros de coordinación.

Por ejemplo, al excitar a 338 nm el polímero de coordinación $Zn_3(\mu_5\text{-pta})_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2$ (pta = 2,4,6-piridinatricarboxilato)⁷⁰ muestra una intensa luminiscencia a 467 nm, mientras que el ligando en disolución presenta una intensidad muy débil a 415 nm. Como se ha explicado anteriormente, el aumento en la intensidad de fluorescencia, así como el desplazamiento hacia el rojo de la banda de emisión, son debidos a que el ligando orgánico se encuentra formando parte del polímero de coordinación, lo cual permite una mayor rigidez del ligando orgánico, que se maximicen las interacciones *intra*/*inter*moleculares en las transferencias de carga entre los ligandos orgánicos y que disminuya la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO.

Del mismo modo, la luminiscencia centrada en el ligando también se puede ver afectada por la diferente coordinación de los mismos. Así, Bauer *et al.*⁷¹ obtuvieron los polímeros de coordinación $Zn_3L_3(\text{DMF})_2$ y $Zn_4OL_3(\text{DMF})(\text{CHCl}_3)$ (H_2L = Ácido dicarboxílico *trans*-4,4'-estilbeno), donde el primer compuesto es bidimensional y presenta una emisión centrada en el azul, mientras que el segundo compuesto presenta una estructura tridimensional y una emisión entre violacea y azul.

La fluorescencia de los ligandos orgánicos puede también verse afectada por cambios reversibles en la distribución de los electrones en el estado excitado, siendo los dos procesos más importantes la transferencia electrónica en el estado excitado (ESET son las siglas en inglés de "Excited State Electron Transfer") y la transferencia protónica en el estado excitado (ESPT son las siglas en inglés de "Excited State Proton Transfer"). En los procesos ESET, los electrones en el estado excitado van de un dador (rico en electrones) a un aceptor, mientras que en los procesos ESPT los protones en el estado excitado se unen y se desunen de las moléculas a una velocidad diferente que en el estado fundamental. Además, este proceso es más rápido que la emisión de fluorescencia, y aunque puede ocurrir *inter*- o *intramolecularmente* (ESIPT) es más rápido en éste último caso.⁷²

Este efecto se observó en el polímero de coordinación obtenido por Jayaramulu *et al.*⁷³ de fórmula $Mg(\text{DHT})(\text{DMF})_2$ (DHT = 2,5-dihidroxiterftalato). El DHT es un ligando orgánico multifuncional con gran estabilidad estructural y con cuatro protones que se pueden extraer a diferentes valores de pH, lo cual puede ser utilizado para generar polímeros de coordinación estables de alta dimensionalidad. Así, el ligando $H_2\text{DHT}$ presenta bandas de absorción en la región del UV alrededor de 360 nm que no muestran ninguna dependencia del disolvente empleado para disolverlo. Sin embargo, si que se observaban cambios significativos en los espectros de emisión en función del disolvente utilizado (Figura III.17). Mientras

que en disolventes polares (DMSO y DMF) muestran una emisión a 510 nm, en disolventes proticos (EtOH) aparece a 440 nm. Del mismo modo a como se había observado en el ligando en disolución, en el polímero de coordinación se observaba una variación en la longitud de onda de emisión en función del disolvente en que se encuentra suspendido el polímero de coordinación. Mientras que el compuesto emite a 404 y 429 nm en EtOH, en DMSO y H₂O experimenta un desplazamiento hacia el rojo emitiendo a 508 y 532 nm, respectivamente.

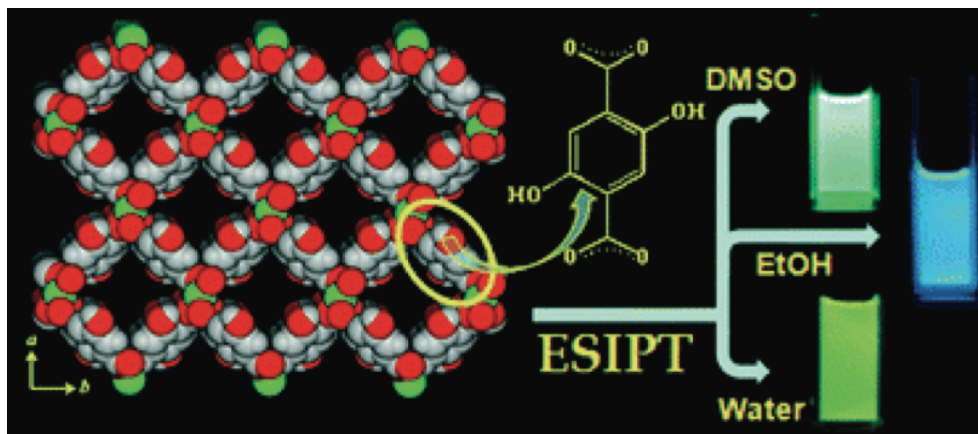


Figura III.17. Cambios en la fluorescencia del compuesto $\text{Mg}(\text{DHT})(\text{DMF})_2$ en diferentes disolventes inducidos por un proceso ESIPT.

Luminiscencia con iones Lantánidos. Los iones lantánidos (Ln^{3+}) se caracterizan por presentar una ocupación gradual de los orbitales 4f, desde el $4f^0$ (La^{3+}) hasta el $4f^{14}$ (Lu^{3+}), con configuraciones electrónicas $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 0-14$), que dan lugar a una gran variedad de niveles electrónicos, que permiten obtener diferentes espectros de emisión (Figura III.18).⁷⁴ Además, como consecuencia del apantallamiento que sufren los orbitales 4f por parte de las capas llenas $5s^2 5p^6$, éstos niveles de energía electrónicos están bien definidos, siendo menos sensibles al entorno de coordinación alrededor de los iones lantánidos y como consecuencia, cada lantánido presenta transiciones 4f-4f estrechas y características. Así, todos los Ln^{3+} , excepto el La^{3+} y el Lu^{3+} , pueden generar emisión luminiscente basada en transiciones f-f, que pueden ir desde el ultravioleta (UV) al visible y al infrarrojo cercano (NIR) dependiendo de que ión metálico sea el responsable de la emisión.

El hecho de que los iones lantánidos presenten una absorción de luz muy débil, dado que las transiciones f-f están prohibidas, hace que la excitación directa de los iones metálicos sea un proceso muy ineficiente. Para solucionar éste problema se propuso utilizar especies que pudiesen absorber y transferir eficientemente dicha energía a los iones lantánidos, conociéndose este fenómeno como efecto antena.⁷⁵ El mecanismo de éste fenómeno en los polímeros de coordinación se basa en tres pasos principalmente: primero se absorbe luz mediante los ligandos orgánicos que se encuentran coordinados o alrededor del Ln^{3+} , a continuación tiene lugar una transferencia de energía de los ligandos orgánicos a los lantánidos y seguidamente éstos generan luminiscencia. Uno de los principales caminos de transferencia de energía es la absorción centrada en el ligando seguida de un cruzamiento entre sistemas $S_1 \rightarrow T_1$, una transferencia

da lugar a la obtención de dos picos característicos a 595 y 615 nm atribuidos a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, respectivamente.⁷⁷

En los polímeros de coordinación EuL(pic)_3 y $[\text{EuL}(\text{NO}_3)_3]_3 \cdot 1.5\text{CHCl}_3$ ($\text{L} = 1,1,1\text{-tris-}[(2'\text{-benzilaminoformil})\text{fenoxil}]\text{metil}]\text{etano}$ y $\text{pic} = \text{picrato}$)⁷⁸ se estudió el efecto sinérgico que podía tener lugar en la transferencia de energía cuando se utilizaban dos ligandos orgánicos capaces de transferir la energía absorbida. Así, se observó cómo ambos polímeros de coordinación presentaban cinco emisiones características del ión Eu^{3+} a 580 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), 592 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 616 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 650 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$) y 693 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$). Sin embargo, la intensidad de emisión a 616 nm se mostraba seis veces más intensa en el EuL(pic)_3 que en el $[\text{EuL}(\text{NO}_3)_3]_3 \cdot 1.5\text{CHCl}_3$ como consecuencia del efecto sinérgico de ambos ligandos orgánicos.

Luminiscencia basada en procesos de transferencia de carga. Esta luminiscencia se genera como consecuencia de una transición permitida entre el estado excitado de transferencia de carga y el estado fundamental, siendo la LMCT y MLCT las transferencias de carga que normalmente se dan en los polímeros de coordinación. Así mientras que la LMCT implica la transición electrónica desde un orbital localizado en el ligando orgánico a un orbital centrado en el ión metálico, la MLCT corresponde al proceso inverso.

Los procesos de transferencia de carga que dan lugar a luminiscencia, se suelen observar en polímeros de coordinación donde los iones metálicos presentan una configuración d^{10} . Así por ejemplo el compuesto $\text{Cu}_3(\text{C}_7\text{H}_2\text{NO}_5)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_7\text{H}_2\text{NO}_5 = 4\text{-hidroxipiridina-2,6-dicarboxilato}$)⁷⁹ presenta una fluorescencia a 398 y 478 nm al excitar a 333 nm, como consecuencia de la banda MLCT entre los orbitales 3d del Cu y los 2p del oxígeno y el nitrógeno, mientras que el $\text{CuAg}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5)_2$ y el ligando 4-hidroxipiridina-2,6-dicarboxilato presenta una emisión de fluorescencia centrada a 515 y 526 nm al excitar a 358 y 365 nm, respectivamente, cuyo origen era la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligando orgánico. No obstante, en el polímero de coordinación de fórmula $\text{Mn}(\text{Hbidc})$ ($\text{H}_3\text{bidc} = 1\text{H-benzimidazol-5,6-ácido dicarboxílico}$)⁸⁰ donde el ion manganeso presentaba un estado de oxidación +2 y por tanto una configuración electrónica d^5 , también se observó luminiscencia basada en procesos MLCT entre los iones Mn^{2+} y el anillo aromático del benziimidazol, dando lugar a bandas en la región de 625 a 850 nm, siendo la de 726 nm la de mayor intensidad.

Por otro lado, la luminiscencia basada en procesos de LMCT se refleja en polímeros de coordinación como el $[\text{Zn}(2,3\text{-pydc})(\text{bpp})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cd}(2,3\text{-pydc})(\text{bpp})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2,3\text{-pydcH}_2 = \text{piridina-2,3-ácido dicarboxílico}$)⁸¹ que muestran intensas bandas de emisión fluorescente a 436 y 438 nm al excitarlos a 372 y 370 nm, respectivamente, a pesar que el ligando en disolución solamente muestra una débil emisión de fluorescencia cuando se excita a 370 nm.

Luminiscencia de los adsorbatos. Los polímeros de coordinación, debido a las estructuras regulares que presentan y al hecho de poder controlar el tamaño de los poros, pueden alojar en su interior moléculas que emitan luminiscencia tales como iones lantánidos y colorantes. Así, An *et al.*⁸² prepararon una serie de polímeros de coordinación con diferente porcentaje de iones lantánido, dopando el polímero de coordinación original ($\text{Ln}^{3+}@\text{bio-PCP-1}$, $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ y Yb^{3+}). Así, cuando

se excita a 365 nm, algunos de los polímeros de coordinación dopados emiten luz de diferentes colores en el visible (Eu^{3+} , rojo; Tb^{3+} , verde y Sm^{3+} , naranja-rosáceo) a longitudes de onda de 545, 640, 614 y 970 nm para los compuestos $\text{Tb}^{3+}@\text{bio-PCP-1}$, $\text{Sm}^{3+}@\text{bio-PCP-1}$, $\text{Eu}^{3+}@\text{bio-PCP-1}$ y $\text{Yb}^{3+}@\text{bio-PCP-1}$, respectivamente. Además, aparecía otra banda de emisión a 340 nm para todos los polímeros de coordinación dopados con iones lantánidos. Además, merece mención especial el hecho de que se podía registrar la luminiscencia de estos polímeros de coordinación incluso en agua, como consecuencia de la protección que otorga la red a los iones lantánidos. Otros adsorbatos que daban lugar a polímeros de coordinación con propiedades luminiscentes son diferentes tintes fluorescentes como el Rh6G o la rodamina B, los cuales mantienen sus propiedades luminiscentes al ser encapsulados.⁸³

Desde un punto de vista sintético, los diferentes polímeros de coordinación luminiscentes sintetizados hasta el momento, pueden clasificarse en cuatro grandes grupos en función del tipo de ión metálico utilizado para formar la red: (i) Lantánidos, (ii) Metales de Transición, (iii) Heterometálicos (d-f) y (iv) Metales de los grupos principales.

(i) La síntesis de polímeros de coordinación con iones lantánidos se ha realizado con tan solo unos pocos ligandos orgánicos tales como carboxilato, fosfonato y sulfonatos.⁸⁴ Además, entre todos los lantánidos, se han estudiado principalmente los polímeros de coordinación contruidos con Eu^{3+} y Tb^{3+} , debido a lo estrecha e intensa que es su emisión en el visible, así como por su gran tiempo de vida. Se han estudiado en menor medida los polímeros de coordinación con iones Er^{3+} , Nd^{3+} y Yb^{3+} .

Además de los ejemplos citados anteriormente, es necesario mencionar el trabajo realizado por Daiguebonne *et al.*⁸⁵ que sintetizó una serie de polímeros de coordinación de fórmula general $\text{Ln}_2(1,4\text{-BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ y Tm y $1,4\text{-BDC} = 1,4\text{-benzenodicarboxilato}$) mediante la reacción del correspondiente ion lantánido con la sal de sodio del ácido terftálico en agua. Así, al registrar sus propiedades luminiscentes se observó cómo los polímeros de coordinación con Eu^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+} emitían en el visible a 592 y 616 nm (Eu^{3+}), 491 y 546 nm (Tb^{3+}) y 481 y 575 nm (Dy^{3+}), respectivamente.

(ii) Aunque se han utilizado un gran número de iones metálicos de transición para construir polímeros de coordinación, el Zn^{2+} y el Cd^{2+} son los iones metálicos más ampliamente utilizados para construir polímeros de coordinación luminiscentes con iones metálicos de transición, ya que ambos iones d^{10} pueden presentar propiedades luminiscentes cuando están enlazados a ligandos orgánicos.

Por ejemplo, se prepararon cuatro polímeros de coordinación mediante reacción solvotermal de las sales de nitrato de zinc y cadmio con el ligando orgánico 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)bis-(ácido benzoico) (H_2hfipbb).⁸⁶ Al estudiar sus propiedades fluorescentes se vio, que mientras la excitación del ligando a 435 nm en disolución daba lugar a una débil emisión a 595 nm, los polímeros de coordinación con Zn^{2+} mostraban una emisión a 425 nm atribuida a una transición LMCT.

(iii) La obtención de polímeros de coordinación luminiscentes, formados por dos iones metálicos diferentes, resulta de gran interés, no sólo por la gran variedad de estructuras que se pueden dar lugar, sino también por la posibilidad de poder controlar los niveles de energía de los polímeros de coordinación obtenidos.⁸⁷ De entre las diferentes combinaciones posibles para la obtención de polímeros de coordinación heterometálicos, la más ampliamente empleada ha sido la combinación de iones metálicos del bloque d y f, con ligandos multidentados con átomos N y O dadores. Así, Sun *et al.* prepararon una serie de polímeros de coordinación de fórmula general $[\text{LnCd}(\text{imdc})-(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Nd}$ y Pr) con el ligando H_3imdc (imidazol-4,5-ácido dicarboxílico), que dan lugar a canales monodimensionales helicoidales ocupados por las moléculas de agua y los aniones sulfato, y tubos helicoidales construidos a partir de tres cadenas helicoidales diferentes. Al estudiar sus propiedades luminiscentes, se observó como los compuestos Eu-Cd , Tb-Cd y Dy-Cd presentaban la emisión característica de los iones lantánidos, mientras que el polímero de coordinación con Gd-Cd mostraba tres bandas anchas, que se podían atribuir a: transiciones LMCT, fluorescencia del ligando y fosforescencia del ligando. Por otro lado, los compuestos Nd-Cd y Pr-Cd , no exhibían su luminiscencia típica en el infrarrojo cercano, indicando que éste ligando orgánico no podía transferir eficientemente la energía a los iones Nd^{3+} y Pr^{3+} para generar luminiscencia.

(iv) Hasta el momento, la obtención de polímeros de coordinación con iones metálicos de los grupos principales ha sido escasa, obteniéndose tan solo con bismuto, plomo, indio y magnesio.⁸⁸ Un ejemplo representativo lo constituye el compuesto sintetizado por Stylianou *et al.* de fórmula $\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{TBAPy})$ ($\text{H}_4\text{TBAPy} = 1,3,6,8\text{-tetrakis}(p\text{-ácido benzoico})\text{pireno}$). Al excitar a 390 nm el ligando en disolución, muestra una banda de emisión a 529 nm, mientras que al formar parte del polímero de coordinación la banda aparece a 471 nm y con un tiempo de vida de 0.11ms (muy superior al ligando en disolución). Además, en este compuesto se observa un desplazamiento reversible en la posición de la banda al desolvatarlo así como cambios en la intensidad de emisión al exponerlo en diferentes disolventes.

Como se ha observado en los polímeros de coordinación luminiscentes anteriormente expuestos, a excepción de la familia de los lantánidos, los iones metálicos utilizados son diamagnéticos y como consecuencia los compuestos obtenidos no presentan propiedades magnéticas interesantes. Por otro lado, en el caso concreto de los compuestos formados con iones lantánidos, si bien estos iones metálicos sí que poseen electrones desapareados, pudiendo dar lugar a polímeros de coordinación magnéticos y luminiscentes, en la práctica, la difusividad de sus orbitales junto con la poca eficacia en la transmisión del canje por parte de los ligandos orgánicos que suelen utilizarse en la formación de polímeros luminiscentes, lleva a que los polímeros de coordinación formados no presenten fuertes interacciones entre los iones lantánidos y consecuentemente no se observen propiedades magnéticas interesantes tales como un orden magnético.

Imanes porosos con propiedades de adsorción de gases. Pese a la dificultad que plantea el hecho de obtener imanes porosos (como se ha comentado en la introducción del Capítulo II) en los últimos años se han realizado avances significativos en la obtención de este tipo de compuestos que además presenten

adsorción de gases. Algunos ejemplos son los compuestos $\text{Co}(\text{F-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ y $\text{Cu}(\text{F-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.25}$ (F-pymo = 5-fluoropirimidin-2-olato)⁸⁹ los cuales se ordenan antiferromagnéticamente a 29 y 24 K, respectivamente, y presentan cambios en las propiedades magnéticas en función del grado de hidratación. Además son capaces de adsorber gases de un modo selectivo. Por ejemplo, el $\text{Cu}(\text{F-pymo})_2$ adsorbe preferentemente CO_2 frente a N_2 , hecho que va acompañado de un aumento en la temperatura crítica de orden de 22 a 29 K, mientras que el $\text{Co}(\text{F-pymo})_2$ es capaz de adsorber selectivamente CO_2 frente a N_2 , H_2 y CH_4 .

Polímeros de coordinación como sensores. Una de las áreas de investigación más interesantes, en el campo de investigación de los materiales porosos en los últimos años, ha sido el estudio de las transformaciones estructurales reversibles en polímeros de coordinación flexibles, al darse procesos de adsorción y desorción de moléculas de disolvente.⁹⁰

Recientemente, diversos grupos de investigación han tenido en cuenta estos cambios reversibles en la estructura para diseñar una nueva generación de sólidos porosos multifuncionales capaces de actuar como sensores. De hecho, debido a que la mayoría de las propiedades conocidas en los sólidos porosos dependen en cierta medida de la estructura cristalina del compuesto. Los cambios reversibles al adsorber y desorber moléculas en los poros del polímero de coordinación pueden inducir cambios reversibles en las otras funcionalidades que presente el polímero de coordinación. Si a esto le sumamos, la alta selectividad que presentan algunos polímeros de coordinación a la hora de adsorber diferentes tipos de moléculas, éstos materiales se convierten en unos candidatos ideales para presentar potenciales aplicaciones como sensores.

Sensores solvatomagnéticos. Dentro de este tipo de sensores, además del compuesto realizado por el grupo del Profesor Kahn, que posteriormente se comentará con mayor detalle, también se enmarcaría el polímero de coordinación obtenido por Veciana *et al.* de fórmula $\text{Cu}_3(\text{PTMTC})_2(\text{py})_6(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})$, descrito anteriormente en el Capítulo II. En este compuesto se observaba un cambio reversible en la estructura y en las propiedades magnéticas acompañando a fenómenos de solvatación/desolvatación. Además, éste fenómeno presentaba una gran selectividad, solamente dándose en alcoholes de bajo peso molecular como el metanol y el etanol.

Del mismo modo, los compuestos obtenidos por Kurmoo *et al.*⁹⁰ de fórmula $[\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{O}_2\text{H}_{10})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ experimentan transformaciones reversibles de un orden ferromagnético a antiferromagnético, al someterlos al proceso de deshidratación/rehidratación. Otro ejemplo de este tipo de sensores sería el análogo del azul de Prusia obtenido por Okhoshi *et al.*⁹¹ de fórmula general $\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, - este compuesto estrictamente no podría ser considerado un polímero de coordinación en base a la clasificación del Capítulo II - el cual al someterlo al proceso de deshidratación/rehidratación además de mostrar efectos solvatomagnéticos de un modo reversible, presenta efectos solvato-crómicos. Así, este compuesto en la fase hidratada es de color rosa y se ordena ferromagnéticamente a 28 K, mientras que al deshidratarlo se vuelve de color azul y se ordena antiferromagnéticamente a 22 K, como consecuencia de la

adsorción o desorción de moléculas de agua de coordinación sobre los iones cobalto.

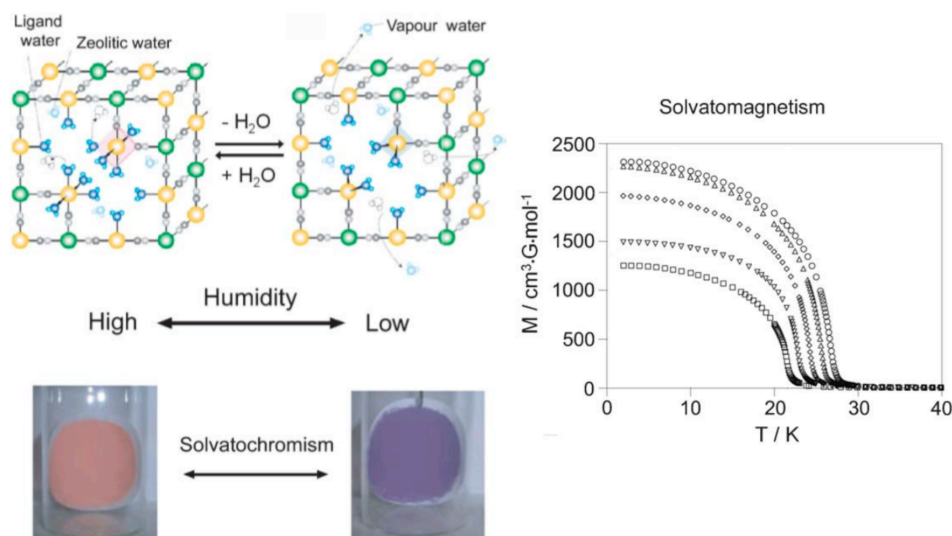


Figura III.19. Representación de los cambios de color y de las propiedades magnéticas en el compuesto $\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

Sensores basados en la transición de espín. La transición de espín es el fenómeno en el cual un ión metálico puede cambiar su configuración electrónica y por tanto su estado de espín (alto espín (HS) \leftrightarrow bajo espín (LS) (HS y LS son las siglas en inglés de “High Spin” y “Low Spin”, respectivamente) al ser expuesto a una perturbación externa (temperatura, luz, presión, etc).

Aunque la primera aplicación que se pensó para los compuestos que presentaban transición de espín fué su utilización en memorias magnéticas y en pantallas de dispositivos,⁹² unos años más tarde el grupo de investigación del Profesor Kepert,⁹³ mostró su aplicabilidad como sensores. Más recientemente, la investigación llevada a cabo por los grupos de los Profesores Kitagawa y Real demostró la aplicabilidad real de este tipo de sistemas, al observar el mismo fenómeno pero a temperatura ambiente en el compuesto de fórmula $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (pz = pirazina)⁹⁴ - el cual estrictamente, en base a la clasificación del Capítulo II no podría ser considerado un polímero de coordinación -.

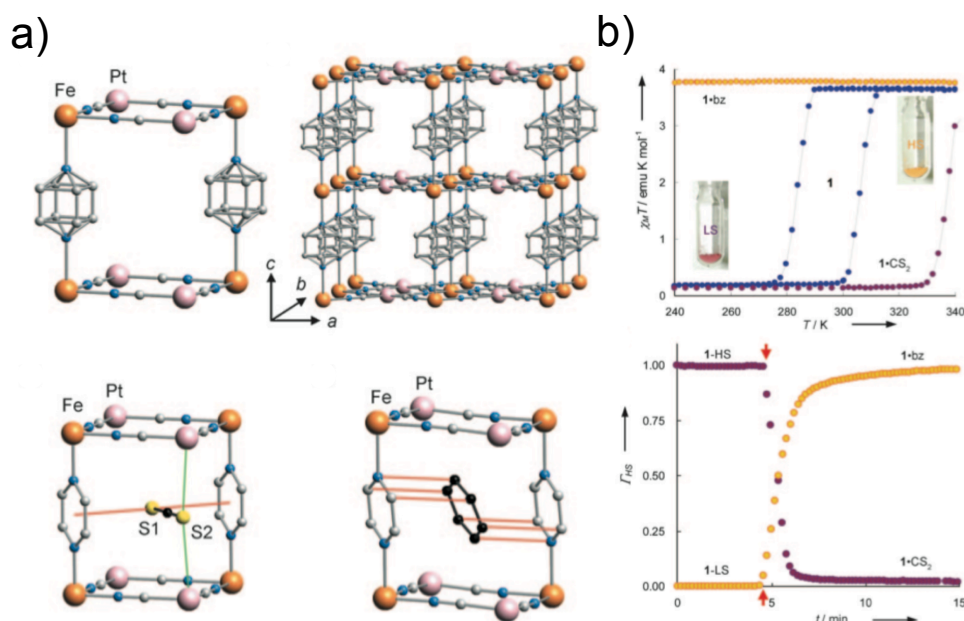


Figura III.20. Representación de la estructura del compuesto $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ con diferentes adsorbatos. Propiedades magnéticas y cinética de transición de espín en diferentes medios (bz = benceno).

Sensores luminiscentes. Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades luminiscentes en los polímeros de coordinación son muy sensibles a los pequeños cambios que puedan tener lugar en la estructura y en el entorno de coordinación de los iones metálicos que forman la red. Además, dichas propiedades, también dependen en gran medida de la diferente naturaleza de los poros, así como de las diferentes interacciones que se establecen entre la red y los adsorbatos. Aún resulta más interesante, si cabe, la ventaja añadida que presentan los polímeros de coordinación respecto a otros tipos de materiales porosos, como es el diseño racional de las redes formadas (tamaño de los poros, grupos funcionales presentes en la red, iones metálicos con sitios de coordinación libres, etc), lo que permite obtener polímeros de coordinación luminiscentes que posean un alto grado de selectividad y sensibilidad para la detección de diferentes analitos.

Así pues, la porosidad observada en algunos polímeros de coordinación luminiscentes junto a la existencia del fenómeno reversible de adsorción/desorción de diferentes adsorbatos, ha permitido la obtención de polímeros de coordinación con propiedades luminiscentes reversibles con posibles aplicaciones como sensores. Éstos se pueden clasificar en tres grandes grupos, según el tipo de analito que detecten: (i) sensores de cationes y aniones, (ii) sensores de moléculas pequeñas y (iii) sensores de vapores y gases.

(i) Dentro de este primer grupo merece mención especial, el trabajo realizado por Liu *et al.*,⁹⁵ que obtuvieron el primer polímero de coordinación luminiscente de fórmula $\text{Na}[\text{EuL}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (L = 1,4,8,11-tetraazociclodecano-1,4,8,11-ácido tetrapropiónico) con propiedades de sensor para diferentes cationes (Cu^{2+} , Ag^+ ,

Zn^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+}). Así, se observa una disminución en la intensidad de emisión de fluorescencia del polímero de coordinación cuando se suspenden los cristales del mismo en una disolución que contiene Cu^{2+} , Ag^{+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} , debido a la coordinación de los iones metálicos a la posición libre del azaciclo del ligando. Además, en las disoluciones que contienen iones Ag^{+} se pasa de tener múltiples señales en la emisión de fluorescencia a una sola con una intensidad de emisión cinco veces superior al compuesto inicial, ello se atribuye a una mayor rigidez estructural del polímero de coordinación al coordinarse los iones Ag^{+} .

Por otro lado, Chen *et al.*⁹⁶ obtuvieron el compuesto de fórmula $\text{Tb}(\text{BTC}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (BTC = 1,3,5-benzenotricarboxilato), el cual presentaba un aumento de la intensidad de emisión de fluorescencia al estar en presencia de diferentes aniones (Br^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-}). Siendo para el F^- , donde se obtiene el aumento más significativo de la señal, como consecuencia de la fuerte interacción que se establece entre este anión y el metanol.

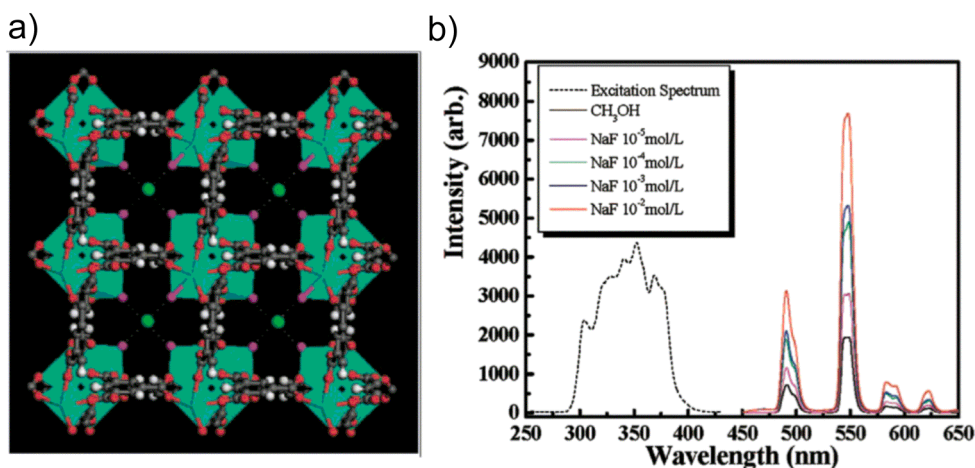


Figura III.21. (a) Vista en perspectiva de la red $\text{Tb}(\text{BTC}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, donde se representan los aniones F^- y el CH_3OH en verde y morado, respectivamente. (b) Representación que muestra el aumento de la intensidad de la señal de la luminiscencia con la concentración de F^- .

(ii) La detección de moléculas pequeñas, mediante polímeros de coordinación luminiscentes, es un campo de investigación que ha cobrado especial relevancia en los últimos años. Así, el ejemplo más interesante, dentro de este grupo, es el compuesto de fórmula $\text{Zn}_2(1,4\text{-BDC})_2(\text{dpNDI}) \cdot 4\text{DMF}$ (1,4-BDC = 1,4-benzenodicarboxilato y dpNDI = *N,N'*-di(4-piridil)-1,4,5,8-naftalenodiimida) obtenido por Takashima *et al.*,⁹⁷ el cual presenta un cambio estructural reversible asociado al proceso de adsorción/desorción de diferentes tipos de compuestos orgánicos volátiles (benceno, tolueno, xileno, anisol y iodobenceno), junto con una emisión de fluorescencia a diferente longitud de onda del visible para cada adsorbato, en función de la interacción que se establece entre el mismo y el polímero de coordinación. El empaquetamiento cristalino de este compuesto consiste en dos redes interpenetradas que dan lugar a dos tipos diferentes de huecos donde albergar a los adsorbatos. El primer hueco, es el espacio que queda libre entre las moléculas de 1,4-BDC y dpNDI, y el segundo el espacio que queda

libre entre las dos redes interpenetradas. Merece mención especial el hecho que el polímero de coordinación deshidratado muestra una débil emisión de fluorescencia con bajos rendimientos cuánticos y un tiempo de vida corto. Sin embargo, el polímero de coordinación, con los diferentes compuestos orgánicos volátiles, exhibía una intensa emisión de fluorescencia en la región del visible, donde la longitud de onda de emisión se desplaza en función del carácter electrodador de los mismos.

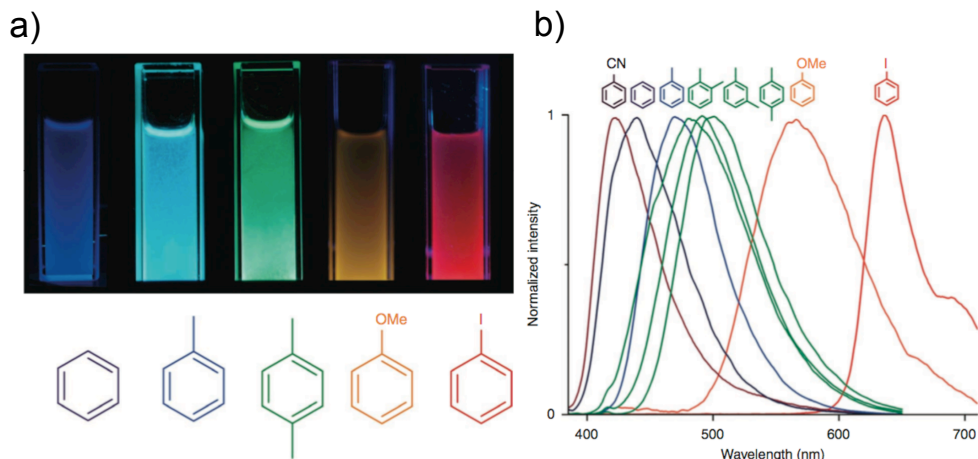


Figura III.22. (a) Representación de la emisión de fluorescencia obtenida con el polímero de coordinación $\text{Zn}_2(1,4\text{-BDC})_2(\text{dpNDI})$ en presencia de los diferentes adsorbatos.

(iii) La obtención de polímeros de coordinación capaces de detectar gases da lugar a un amplio abanico de aplicaciones en campos tan diversos como la química analítica, la bioquímica y el análisis medioambiental, entre otros.⁹⁸ Dentro de este grupo, se encuentra el compuesto de fórmula $\text{ZnIr}(\text{ppy})_3$ (ppy = 2-fenilpiridina) obtenido por Xie *et al.*,⁹⁹ que presenta una disminución en la intensidad de la emisión de fosforescencia en presencia de O_2 .

Así, demostraron su aplicabilidad como sensor de oxígeno, exponiendo gradualmente al polímero de coordinación a concentraciones crecientes de oxígeno, desde 0.05 a 1.0 atm, obteniéndose como resultado una disminución paulatina de la intensidad de emisión de fosforescencia de la banda situada a 538 nm. Este hecho se explica teniendo en cuenta que la luminiscencia en este polímero de coordinación viene dada por las entidades $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, las cuales poseen una banda de transferencia de carga metal ligando que da lugar a un fenómeno de fosforescencia que puede ser mitigado por la presencia de especies con un triplete, como es el caso del O_2 . Además, este proceso tiene lugar de un modo reversible y reproducible con una desviación máxima entre los diferentes ciclos de medida inferior al 5%.

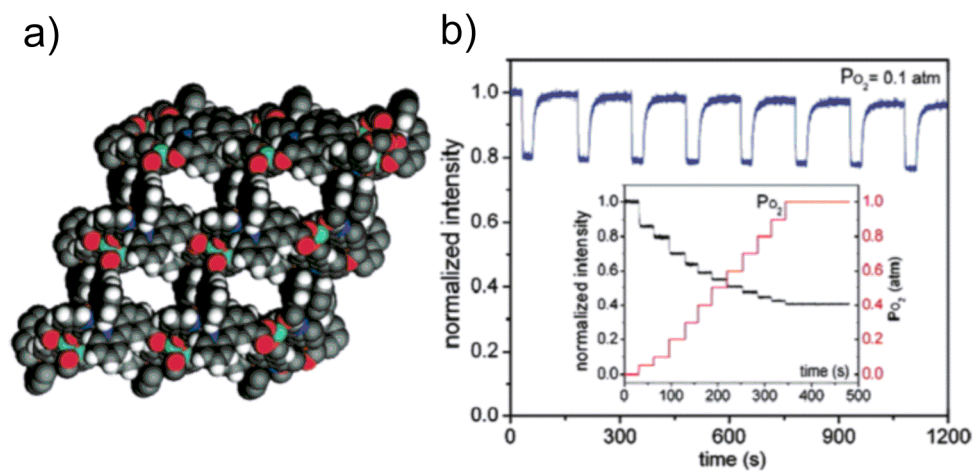


Figura III.23. (a) y (b) Vista en perspectiva del compuesto y representación gráfica de las propiedades fosforescentes del compuesto ZnIr(ppy)_3 , respectivamente.

III.A. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN MULTIFUNCIONALES CON LIGANDOS PUENTE MONO-OXAMATO.

III.A.1. Antecedentes y Objetivos.

Nuestro grupo de investigación ha utilizado exitosamente los oxamatocomplejos mononucleares de cobre(II), como precursores frente a otros iones metálicos (estrategia del complejo como ligando), para la obtención de un gran número de polímeros de coordinación de alta dimensionalidad (2D/3D) con interesantes propiedades magnéticas (ver Capítulo II). A priori, el uso de esta misma estrategia sintética con estos mismos precursores de cobre(II), pero utilizando diferentes contracciones que puedan aportar una nueva propiedad al sistema, debería permitir la obtención de nuevos polímeros de coordinación porosos con nuevas funcionalidades que se añadan a las propiedades magnéticas, abriendo un nuevo camino en la química de los oxamatocomplejos hacia la síntesis de polímeros de coordinación porosos multifuncionales.

El grupo de O. Kahn fue pionero en la síntesis del primer sistema que podría considerarse como multifuncional.¹⁰⁰ Este compuesto fue el primero en el que se observó un cambio reversible en la estructura y en las propiedades magnéticas acompañando a fenómenos de solvatación/desolvatación, lo que dio origen al término “esponja magnética”.

Mientras que en el compuesto hidratado $[\text{MnCu}(\text{obbz})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (obbz = oxamidabis(benzoato)) se observa un comportamiento típico de cadena ferrimagnética, con el mínimo característico de $\chi_{\text{M}}T$ cerca de 40 K, ordenándose antiferromagnéticamente a 2.3 K, el compuesto deshidratado $[\text{MnCu}(\text{obbz})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, obtenido al calentar a 65 °C a vacío, muestra un comportamiento típico de un compuesto ferrimagnético, con un mínimo a 120 K, y se ordena ferromagnéticamente a 14 K. Sin embargo, siendo totalmente estrictos, este sistema

no se puede considerar realmente un polímero de coordinación poroso atendiendo a la clasificación del Capítulo II, ya que se trata de un compuesto monodimensional.

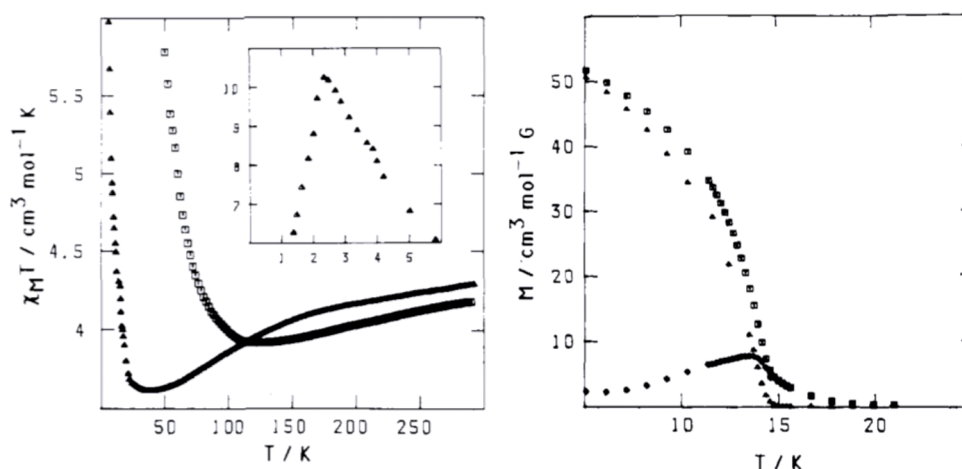


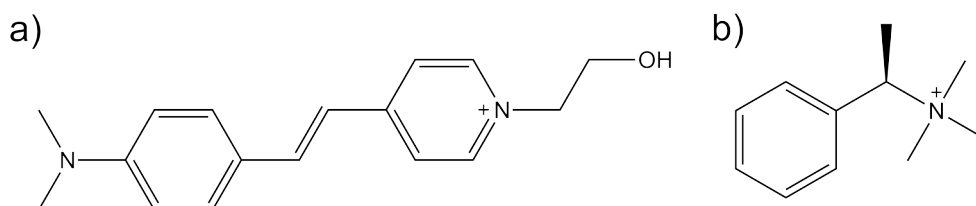
Figura III.24. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T (izquierda) para $[\text{MnCu}(\text{obbz})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{MnCu}(\text{obbz})] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ y de M frente a T (derecha) para $[\text{MnCu}(\text{obbz})] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

El objetivo en esta memoria de tesis, es presentar una nueva familia de polímeros de coordinación magnéticos multifuncionales, donde las propiedades magnéticas vengan aportadas por la red aniónica inorgánica mientras que la otra propiedad adicional (quiralidad, polarizabilidad, luminiscencia, etc.) sea aportada por el contracción orgánico alojado en el interior del PCP debido al carácter poroso de éstos. La presencia en un mismo material de varias propiedades físicas, así como su respuesta frente a diferentes estímulos químicos o físicos externos (luz, temperatura, etc), hacen de estos compuestos buenos candidatos para futuras aplicaciones como sensores. Así, la transducción de la señal vendría dada por alguna de las diferentes propiedades físicas presentes en el compuesto o por varias de ellas, según la funcionalidad que estuviese implicada en el material.

Con el fin de obtener este tipo de materiales, se utilizó el complejo mononuclear de cobre(II) $[\text{Cu}(\text{2,6-Et}_2\text{pa})_2]^{2-}$ (que ya se empleó previamente para sintetizar las cadenas mostradas en el Capítulo I y los polímeros de coordinación de alta dimensionalidad del Capítulo II), con contracciones con diferentes propiedades tales como polarizabilidad (C_1^+) y quiralidad (C_R^+) (Esquema III.1), frente a los iones manganeso(II).

El complejo mononuclear de cobre(II) $[\text{Cu}(\text{2,6-Et}_2\text{pa})_2]^{2-}$ muestra una gran versatilidad desde un punto de vista estructural (ver Capítulo II). Por ello, dependiendo del catión empleado (diferentes grupos funcionales, diferente tamaño, quiralidad, etc), se pueden obtener una gran variedad de PCPs 2D y 3D (Esquemas II.1 y II.2, Capítulo II). Así, es posible obtener desde redes 2D aquirales, con alternancia de las configuraciones absolutas en los átomos metálicos vecinos (Λ y

Δ), hasta redes 3D quirales de simetría decagonal donde todos los centros Mn^{II} tengan la misma configuración absoluta (Λ o Δ).



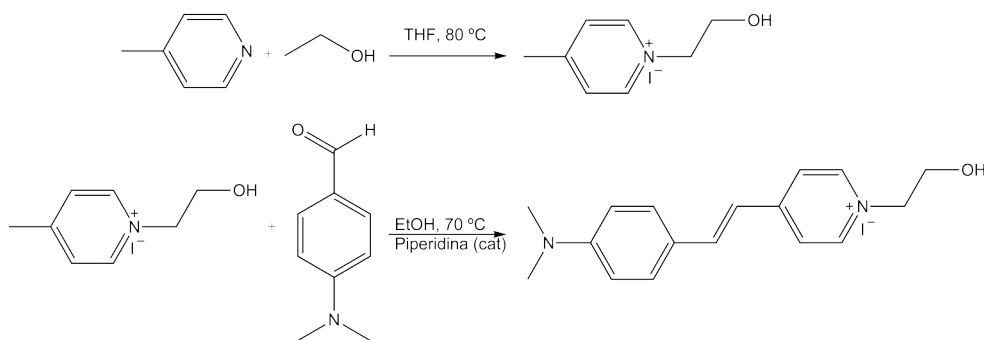
Esquema III.1. Contracciones utilizados en la síntesis de los polímeros de coordinación. (a) Catión 4-[4-(dimetilamino)- α -estiril]-1-etanolpiridinio (C_1^+). (b) Catión (R)-(+)- N,N',N'' -trimetil-1-feniletilamonio (C_R^+).

El objetivo del trabajo que se muestra en este capítulo es por tanto la obtención de compuestos de alta dimensionalidad (2D/3D) utilizando para ello ligandos puente oxamato, que presenten además de las ya de por sí interesantes propiedades magnéticas, otras propiedades físicas que permitan obtener polímeros de coordinación multifuncionales. Siendo este objetivo doblemente interesante, pues apenas existen ejemplos de PCPs multifuncionales estructuralmente caracterizados con ligandos oxamato, y como se ha visto en la introducción, los polímeros de coordinación multifuncionales se han convertido en uno de los campos de mayor interés dentro de la química de coordinación y la ciencia de los materiales.

III.A.2. Síntesis y Caracterización general.

Ligandos y Cationes. La síntesis del ligando monooxamato HEt[2,6-Et₂pa] ya fue descrita previamente en el Capítulo I.

Por otro lado, el catión C_1^+ se sintetizó en dos etapas sucesivas:

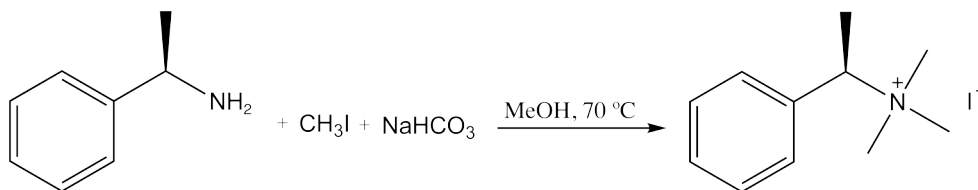


Esquema III.2. Síntesis del catión 4-[4-(dimetilamino)- α -estiril]-1-etanolpiridinio (C_1^+).

En primer lugar se obtuvo el yoduro de 1-etanol-4-metilpiridinio, mediante la reacción a reflujo en THF durante 6 horas de 2-iodoetanol y 4-picolina. A

continuación, tuvo lugar la segunda parte de la síntesis, mediante la reacción del yoduro de 1-etanol-4-metilpiridinio con 4-(dimetilamino)benzaldehído (reflujo durante 24 horas en EtOH), en presencia de una cantidad catalítica de piperidina (Esquema III.2). Tras concluir esta reacción se aisló C_1^+ como la sal de yoduro (Rendimiento = 79.8%) y se caracterizó mediante espectroscopía 1H RMN e IR (Sección experimental).

El catión C_R^+ se sintetizó mediante la correspondiente reacción de alquilación de la (R)-(+)-1-feniletilamina comercial con yodometano (reflujo durante 10 horas en MeOH), en presencia de un exceso de bicarbonato sódico (Esquema III.3). El catión fue aislado en forma de sal de yoduro con excelentes rendimientos (88%) y caracterizado mediante espectroscopía 1H RMN e IR (Sección experimental).



Esquema III.3. Síntesis del catión (R)-(+)-N,N,N'-trimetil-1-feniletilamonio (C_R^+).

Complejos mononucleares de cobre(II). El oxamatocomplejo mononuclear de cobre(II) dianiónico de fórmula $Na_2[Cu(2,6-Et_2pa)_2] \cdot 4H_2O$, se sintetizó tal y como se ha descrito en el Capítulo I. Por otro lado, los complejos $(C_1)_2[Cu(2,6-Et_2pa)_2] \cdot 3H_2O$ y $(C_R)_2[Cu(2,6-Et_2pa)_2] \cdot 2H_2O$, se prepararon por metátesis de las sales de sodio de los complejos de cobre(II) precipitando las correspondientes sales de plata por medio de la cantidad estequiométrica de $AgNO_3$, y posterior extracción con la cantidad estequiométrica de C_1I o C_RI en agua/acetonitrilo (ver Esquema I.3 del Capítulo I).

Los complejos fueron caracterizados mediante análisis elemental (C, H y N) y espectroscopía IR (Tabla III.1).

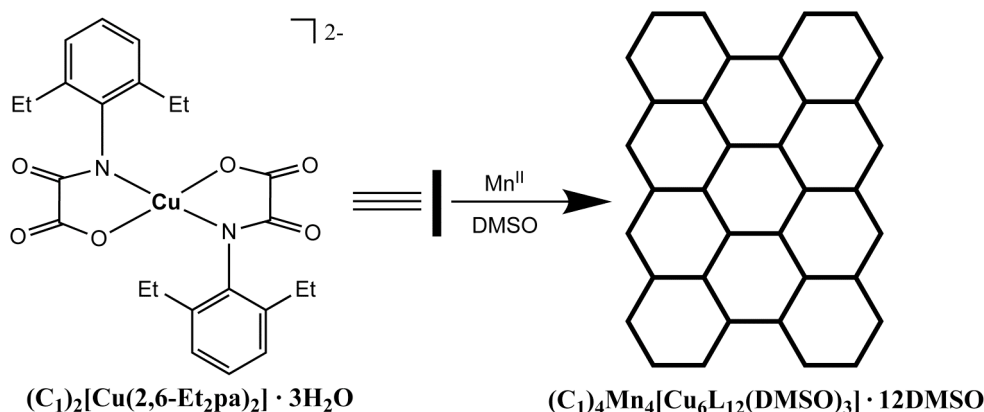
Tabla III.1. Datos químico-físicos^[a] de los complejos mononucleares de Cu^{II} .

Complejo	Color	$\nu(CO)$ [cm^{-1}] ^[b]	Rend. [%]	C [%]	H [%]	N [%]
$(C_1)_2[Cu(2,6-Et_2pa)_2] \cdot 3H_2O$	Rojo	1582, 1641	97	63.70 (63.63)	6.86 (6.81)	7.73 (7.68)
$(C_R)_2[Cu(2,6-Et_2pa)_2] \cdot 2H_2O$	Violeta	1614, 1638	95	64.10 (63.76)	7.82 (7.67)	6.52 (6.47)

[a] Los valores requeridos se dan entre paréntesis. [b] En KBr.

Polímeros de coordinación heterobimetálicos 2D y 3D. El compuesto bidimensional heterobimetálico de fórmula $(C_1)_4Mn_4[Cu_6(2,6-Et_2pa)_{12}(DMSO)_3] \cdot$

12DMSO (**27**) se sintetizó utilizando el oxamatocomplejo mononuclear de cobre(II) $(C_1)_2[Cu(2,6-Et_2pa)_2]$, como ligando (metaloligando) frente a la sal de nitrato de manganeso(II), $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, a 70 °C en dimetilsulfóxido utilizando un exceso del precursor de cobre (5:1) para evitar la formación del polímero 1D. De este modo, después de varios días a temperatura ambiente, comenzaron a aparecer cristales prismáticos válidos para difracción con radiación sincrotrón que fueron filtrados y caracterizados (Esquema III.4).



Esquema III.4. Síntesis del PCP bidimensional $Mn_4^{II}Cu_6^{II}$.

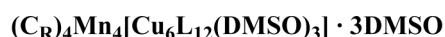
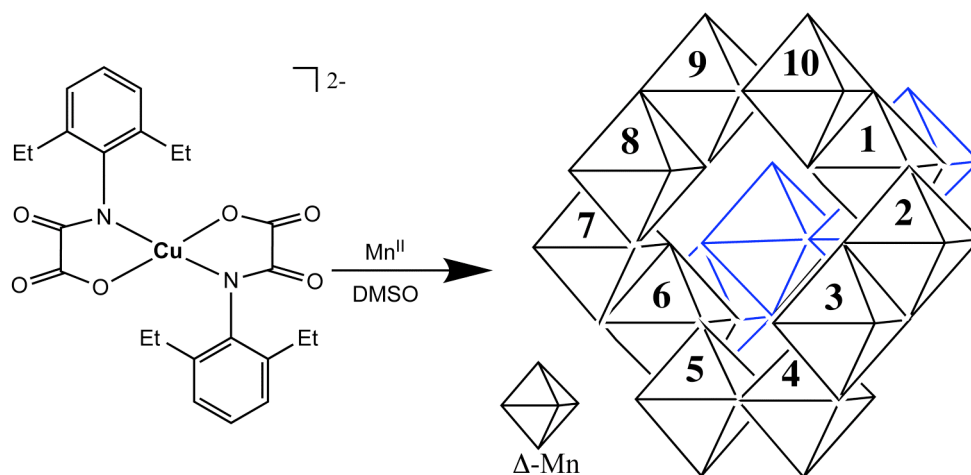
Por otro lado, al utilizar el precursor de cobre(II) con el contracción quiral C_R^+ en lugar del contracción C_1^+ , utilizado anteriormente, se obtuvieron resultados muy diferentes. Así, se obtuvo un compuesto tridimensional al hacer reaccionar el oxamatocomplejo mononuclear de cobre(II) $(C_R)_2[Cu(2,6-Et_2pa)_2]$, con el nitrato de manganeso(II), $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, a 70 °C en dimetilsulfóxido, de nuevo utilizando un exceso del precursor de cobre (5:1) (Esquema III.5).

Tabla III.2. Datos químico-físicos^[a] de los compuestos de alta dimensionalidad heterobimetálicos.

Complejo	$\nu(CO)$ [cm ⁻¹] ^[b]	R. [%]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Cu/M ^[c]
27	1578, 1601	60	53.28 (53.02)	6.08 (6.07)	5.14 (5.11)	8.72 (8.77)	1.48
28	1579, 1599	40	55.18 (55.12)	6.16 (6.11)	5.22 (5.14)	4.49 (4.42)	1.53

[a] Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis. [b] En KBr. [c] Relación obtenida mediante microscopía electrónica de barrido.

El PCP tridimensional de fórmula $(C_R)_4Mn_4[Cu_6(2,6-Et_2pa)_{12}(DMSO)_3] \cdot 3DMSO$ (**28**), cristalizó tras dejar evaporar, a temperatura ambiente, durante una semana la disolución verde resultante, y su estructura cristalina fue resuelta mediante difracción con radiación sincrotrón en el ESRF (Grenoble).



Esquema III.5. Síntesis del compuesto tridimensional $Mn_4^{II}Cu_6^{II}$.

III.A.3. Descripción de las estructuras.

$(C_1)_4Mn_4[Cu_6(2,6-Et_2pa)_{12}(DMSO)_3] \cdot 12DMSO$ (**27**). El compuesto **27** cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico $P\bar{1}$. Su estructura consiste en planos hexagonales bimetalicos $Mn^{II}_4Cu^{II}_6$ con puente oxamato que se extienden en el plano ab , con una topología de red (6^3) (Figura III.25). Entre cada plano se intercalan capas de cationes C_1^+ y moléculas de agua y dimetilsulfóxido de cristalización y/o coordinación. Dentro de cada uno de estos planos hexagonales $Mn^{II}_4Cu^{II}_6$ las dos entidades mononucleares bis(oxamato)cuprato, $[Cu^{II}(2,6-Et_2pa)_2]^{2-}$ cristalográficamente independientes actúan como ligandos bisdidentados frente a los iones manganeso(II) a través de los átomos de oxígeno carbonilo de los grupos oxamato (Figura III.25). Así, de los dos átomos de cobre(II) cristalográficamente independientes en la celda unidad $[Cu(1), Cu(2)]$ uno de ellos $[Cu(1)]$ presentan un entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada, mientras que el otro $[Cu(2)]$ presenta un entorno de coordinación cuadrado. De este modo, el entorno de coordinación para ambos átomos de cobre(II) esta formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los dos ligandos oxamato en conformación *trans* $[Cu-N = 1.940-1.951(7) \text{ \AA}$ y $Cu-O = 1.951-1.997(6) \text{ \AA}]$ en el plano basal y una molécula de dimetilsulfóxido coordinada en la posición apical $[Cu(1)-O(DMSO) = 2.677(7) \text{ \AA}]$ solamente para $Cu(1)$. Por su parte, los iones manganeso(II) poseen un entorno de coordinación octaédrico distorsionado trigonalmente, con seis átomos de oxígeno carbonilo de tres ligandos oxamato $[Mn-O = 2.131(5)-2.193(6) \text{ \AA}]$, de tal manera que al final cada átomo de Mn^{II} esta rodeado de tres átomos de Cu^{II} y cada átomo de Cu^{II} por dos de Mn^{II} .

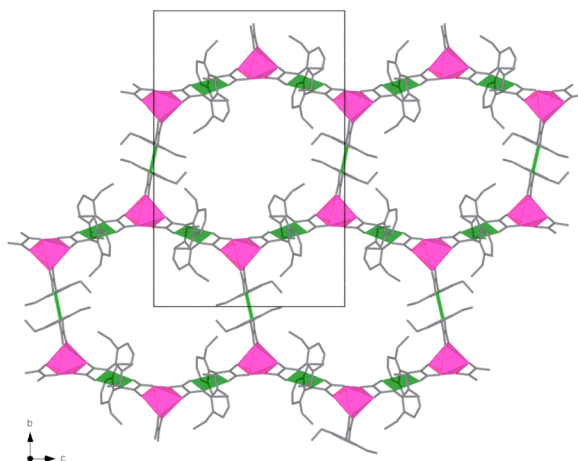


Figura III.25. (a) Vista en perspectiva de la red aniónica del PCP **27** en el plano *bc*.

La estructura de **27**, puede describirse alternativamente como una serie de cadenas paralelas cobre(II)-manganeso(II) con puentes oxamato que se extienden en la dirección $[001]$, con alternancia en la quiralidad de los iones manganeso(II) (Δ y Λ).

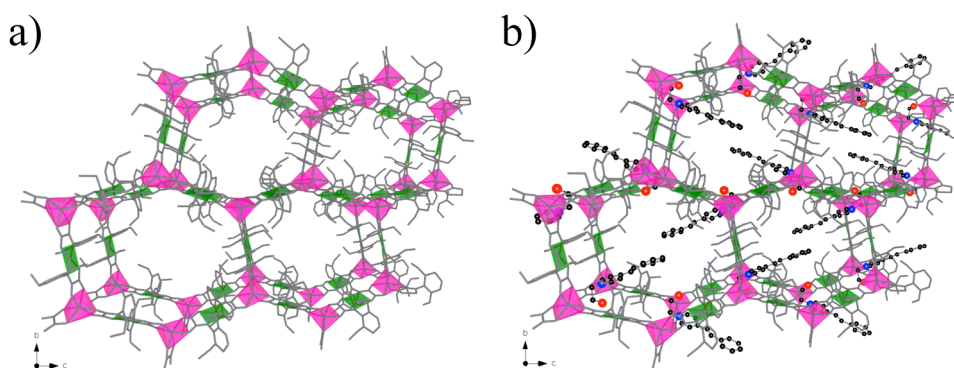


Figura III.26. (a) Vista del empaquetamiento cristalino de **27** a lo largo del eje *a*. (b) Vista del empaquetamiento cristalino de **27** a lo largo del eje *a*, mostrando la ocupación de los poros de la estructura por los cationes C_1^+ .

Dichas cadenas están conectadas por medio de los oxamatocomplejos de cobre(II) que actúan a modo de ligandos puente bisdidentados entre los átomos de manganeso(II) de quiralidad opuesta de una y otra cadena, dando como resultado una red hexagonal con una topología de tipo 6^3 (Figura III.25). Los valores de las distancias “intracadena” entre centros metálicos $Mn \cdots Cu$ varían en el intervalo 5.393(8)–5.410(10) Å, siendo inferiores a los observados para las distancias “intercadena” $Mn \cdots Cu$, las cuales varían entre 12.853–12.967(17) Å.

Los planos hexagonales, $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_6$, en **27** (a diferencia de lo observado en **12**) se encuentran eclipsados. Este hecho da lugar a canales unidimensionales a lo largo del eje *a* (Figura III.26a). No obstante, el tamaño efectivo de los poros es muy reducido, ya que en el espacio existente entre los diferentes planos se alojan los cationes C_1^+ (Figura III.26b). La distancia $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ dentro de cada plano hexagonal [10.785(3)–10.819(2) Å], es ligeramente menor que la distancia $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ más corta entre planos, 13.723(3) Å.

$(\text{C}_R)_4\text{Mn}_4[\text{Cu}_6(2,6\text{-Et}_2\text{pa})_{12}(\text{DMSO})_3] \cdot 3\text{DMSO}$ (**28**). El compuesto **28** cristaliza en el grupo espacial no centrosimétrico $P2_12_12_1$. Su estructura consiste en dos redes aniónicas 3D $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_6$ con puente oxamato con una topología de red (10,3) independientes e interpenetradas y de quiralidad opuesta (Figuras III.27 y III.28), cationes C_R^+ y moléculas de agua y dimetilsulfóxido de cristalización. En este compuesto, las seis entidades mononucleares bis(oxamato)cuprato $[\text{Cu}^{\text{II}}(2,6\text{-Et}_2\text{pa})_2]^-$ cristalográficamente independientes actúan como ligandos bisdidentados frente a los iones manganeso(II) a través de los átomos de oxígeno carbonilo de los grupos oxamato (Figura III.27).

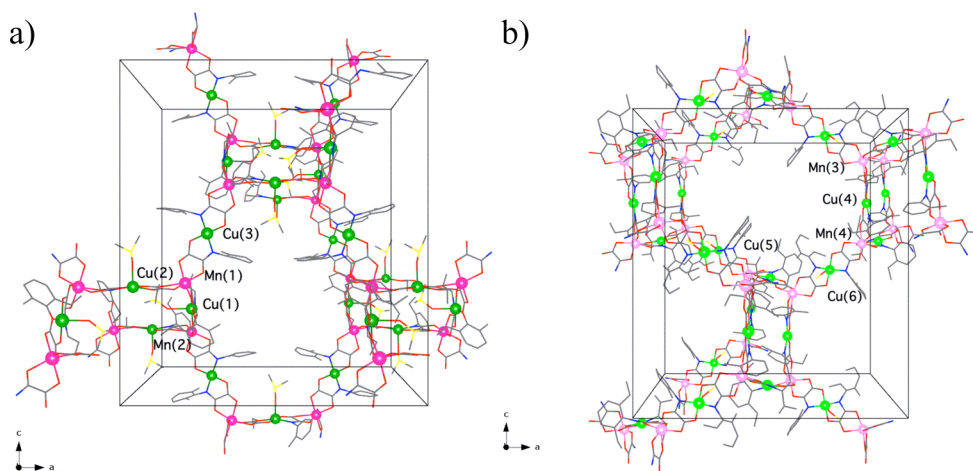


Figura III.27. (a) y (b) Vista en perspectiva de un fragmento de las redes tridimensionales aniónicas *M* y *P* del PCP **28** en el plano *bc*, respectivamente.

En cada red enantiopura existen tres átomos de cobre(II) cristalográficamente independientes en la celda unidad. Así, en la red Δ dos de los átomos de cobre(II) [Cu(1) y Cu(2)] muestran un entorno de coordinación de pirámide cuadrada, mientras que el tercero [Cu(3)] presenta un entorno de coordinación cuadrado tetraédricamente distorsionado. De igual modo, en la red Λ dos átomos de cobre(II) [Cu(4) y Cu(5)] presentan un entorno de coordinación cuadrado tetraédricamente distorsionado, mientras que el tercero [Cu(6)] muestra un entorno de coordinación de pirámide cuadrada.

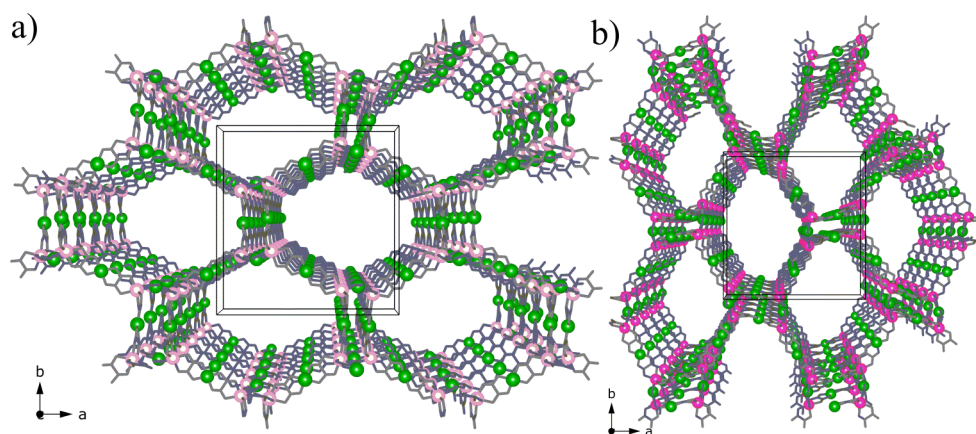


Figura III.28. (a) y (b) Vista en perspectiva de las redes tridimensionales aniónicas *M* y *P* del PCP **28** en el plano *ab*, respectivamente.

De este modo, el entorno de coordinación para todos los átomos de cobre(II) está formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los dos ligandos oxamato en conformación *trans* [$\text{Cu-N} = 1.846(4)\text{--}1.983(6) \text{ \AA}$ y $\text{Cu-O} = 1.903(5)\text{--}2.033(6) \text{ \AA}$] en el plano basal y una molécula de dimetilsulfóxido coordinada en la posición apical [$\text{Cu-O(DMSO)} = 2.295(4)\text{--}2.489(7) \text{ \AA}$] en Cu(1), Cu(2) y Cu(6). Por su parte, los átomos de manganeso(II) poseen un entorno de coordinación octaédrico distorsionado trigonalmente, con seis átomos de oxígeno carbonilo de tres ligandos oxamato [$\text{Mn-O} = 2.102(5)\text{--}2.273(6) \text{ \AA}$].

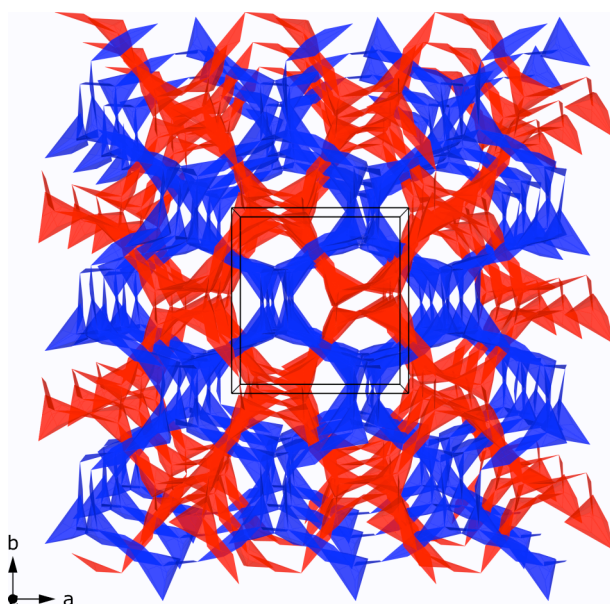


Figura III.29. Vista del empaquetamiento cristalino de **28** a lo largo del eje *c* (las redes tridimensionales de diferente quiralidad están representadas en color rojo y azul).

Dentro de cada red decagonal enantiopura $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_6$, la configuración absoluta de los átomos vecinos de manganeso(II) es la misma (Δ en un caso y Λ en el otro).

El empaquetamiento cristalino de **28** hace que se observen dos tipos de canales helicoidales de quiralidades respectivas M y P a lo largo del eje cristalográfico c formados por cada una de las redes enantiopuras (Δ y Λ). Estos amplios canales, sin embargo, debido al hecho de que ambas redes se encuentran interpenetradas, ven reducido drásticamente su tamaño precisamente debido a esta interpenetración. Además, estos canales se encuentran ocupados por los cationes C_R^+ y las moléculas de dimetilsulfóxido de cristalización y/o coordinación (Figura III.29), lo que reduce aún más el volumen efectivo en los mismos.

III.A.4. Propiedades Magnéticas.

La representación gráfica de $\chi_\text{M}T$ frente a T para ambos PCPs $(\text{C}_1)_4\text{Mn}_4[\text{Cu}_6(2,6\text{-Et}_2\text{pa})_{12}(\text{DMSO})_3] \cdot 12\text{DMSO}$ (**27**) y $(\text{C}_\text{R})_4\text{Mn}_4[\text{Cu}_6(2,6\text{-Et}_2\text{pa})_{12}(\text{DMSO})_3] \cdot 3\text{DMSO}$ (**28**) (siendo χ_M la susceptibilidad magnética por unidad $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_3$ y T la temperatura) se muestra en la Figura III.30. Los valores de $\chi_\text{M}T$ a temperatura ambiente, son 8.33 (**27**) y 8.23 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ (**28**), en ambos casos más bajos de lo esperado para la suma de las contribuciones de tres iones Cu^{II} cuadrados ($\chi_\text{M}T = 0.40 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ con $S_\text{Cu} = 1/2$ y $g = 2.10$) y dos iones Mn^{II} octaédricos de espín alto ($\chi_\text{M}T = 4.37 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ con $S_\text{Mn} = 5/2$ y $g = 2.00$) aislados magnéticamente (ec. 14). Esto es debido al acoplamiento antiferromagnético *intramolecular* entre los iones Cu^{II} y Mn^{II} a través del puente oxamato.

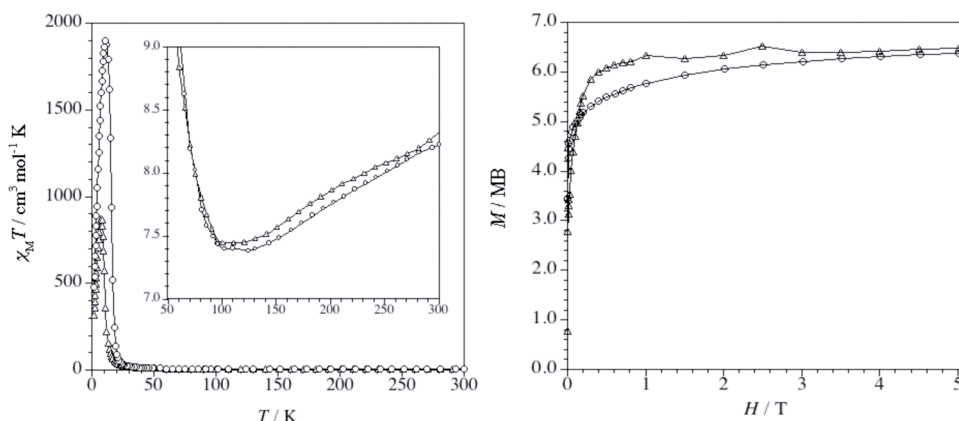


Figura III.30. Representación gráfica de $\chi_\text{M}T$ frente a T (izquierda) y de M frente a H (derecha) de los compuestos **27** (Δ) y **28** (\circ).

Al disminuir la temperatura, $\chi_\text{M}T$ decrece presentando mínimos a 105 (**27**) y 112 K (**28**). La presencia de estos mínimos es característica de un compuesto ferrimagnético. Al bajar aún más la temperatura, $\chi_\text{M}T$ aumenta rápidamente a 12 y 19 K para **27** y **28**, respectivamente, alcanzando valores de 870 y 1899 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ($H = 100 \text{ G}$) a 7.5 (**27**) y 11 K (**28**).

La representación gráfica de M frente a H a 2.0 K para **27** y **28** (siendo M la magnetización por unidad $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_3$ y H el campo magnético aplicado) se muestra en la Figura III.30. El valor de la magnetización de saturación M_s a 5.0 T es de 6.48 (**27**) y $6.38 N\beta$ (**28**) y corresponde al de un estado $S = 7/2$ ($M_s = 6.85 N\beta$, con $g_{\text{Mn}} = 2.0$ y $g_{\text{Cu}} = 2.1$) (ec. 15) resultante del acoplamiento antiferromagnético entre dos iones Mn^{II} ($S = 5/2$) y tres iones Cu^{II} ($S = 1/2$). Es interesante destacar, que la curva de magnetización a 2.0 K muestra una saturación muy rápida para ambos compuestos, alcanzándose alrededor del 98% de la magnetización de saturación para campos de 1000 (**27**) y 2000 G (**28**). Este hecho revela una correlación muy fuerte a corto alcance a lo largo de la red 2D y 3D en **27** y **28**, respectivamente, favoreciendo el alineamiento antiparalelo de los espines de los iones Cu^{II} y Mn^{II} .

En la representación gráfica de M frente a T para ambos PCPs (Figura III.31), al enfriar los compuestos bajo un campo aplicado de 100 G, se muestra un incremento de la magnetización bastante acusado por debajo de 15 (**27**) y 20 K (**28**), y a continuación se observa una transición abrupta de una fase paramagnética a otra ferrimagnética ($T_c = 10$ y 15 K para **27** y **28**, respectivamente). Este orden magnético 3D se confirma al observar la representación gráfica de χ_M'' frente a T , donde χ_M'' comienza a ser diferente de cero por debajo de 10 (**27**) y 16 K (**28**), alcanzándose un máximo a 6 K para **27** que no depende de la frecuencia del campo oscilante aplicado, mientras que en **28** no se observa un máximo, sino un aumento abrupto de la χ_M'' hasta 7 K donde se mantiene constante a $17.95 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

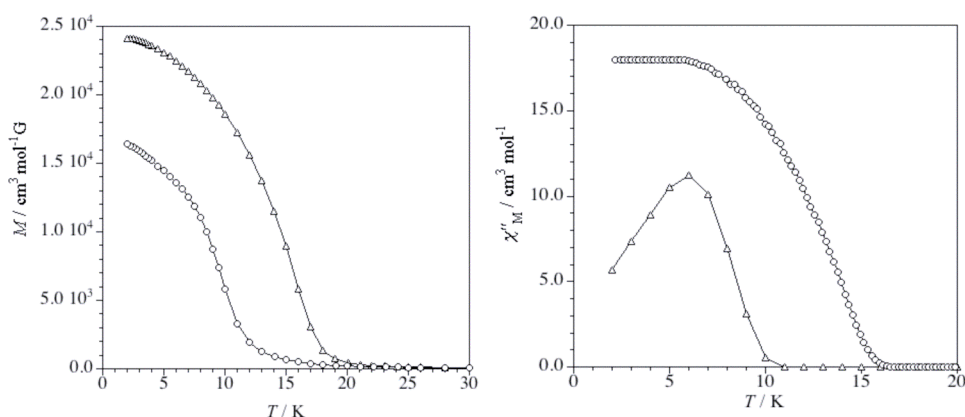


Figura III.31. Representación gráfica de M frente a T (izquierda) y de χ_M'' frente a T (derecha) de los compuestos **27** (Δ) y **28** (\circ).

III.A.5. Conclusiones.

La utilización del complejo mononuclear bis(oxamato)cuprato(II) $[\text{Cu}(\text{2,6-Et}_2\text{pa})_2]^{2-}$, con dos diferentes contracciones (uno polar y el otro quiral) (Esquema III.1), frente a los iones manganeso(II) ha permitido obtener dos nuevos polímeros de coordinación magnéticos de diferente dimensionalidad y topología. Además, se ha estudiado la influencia del tamaño y naturaleza de los contracciones utilizados, en la estructura y topología finalmente obtenidos en los PCPs.

Hemos analizado, la influencia del tamaño del contracción en la dimensionalidad del polímero de coordinación formado. Así, se observa que al usar el contracción C_1 , se obtiene el compuesto **27** que presenta una estructura bidimensional con una topología de red hexagonal (6^3). Además, desde un punto de vista magnético se observa un orden magnético, $T_C = 10$ K, consecuencia de las interacciones ferromagnéticas entre las capas hexagonales $Mn^{II}_2Cu^{II}_3$ ferrimagnéticas. No obstante, debido a su cristalización en un grupo espacial centrosimétrico, los intentos de obtener un polímero de coordinación magnético y con propiedades de óptica no lineal se han visto frustrados, como consecuencia de la incompatibilidad de éste tipo de propiedades en compuestos centrosimétricos (ver introducción del capítulo).

Por otro lado, la utilización del contracción C_R ha dado lugar al compuesto **28**, el cual presenta un orden ferrimagnético como consecuencia de la naturaleza tridimensional de la red decagonal $Mn^{II}_2Cu^{II}_3$. Se obtiene un empaquetamiento cristalino con dos redes de diferente quiralidad interpenetradas, donde la única fuente de quiralidad neta son los contracciones C_R . Este compuesto constituye el primer ejemplo de PCP 3D con ligandos oxamato caracterizado estructuralmente fruto de una estrategia de síntesis racional utilizando cationes quirales enantiopuros.

Nuestros esfuerzos en este campo se centran en poder obtener nuevos PCP con diferentes contracciones que aporten nuevas funcionalidades, que permitan estudiar nuevas propiedades que surjan de la coexistencia en un mismo compuesto de un orden magnético y otra propiedad física adicional.

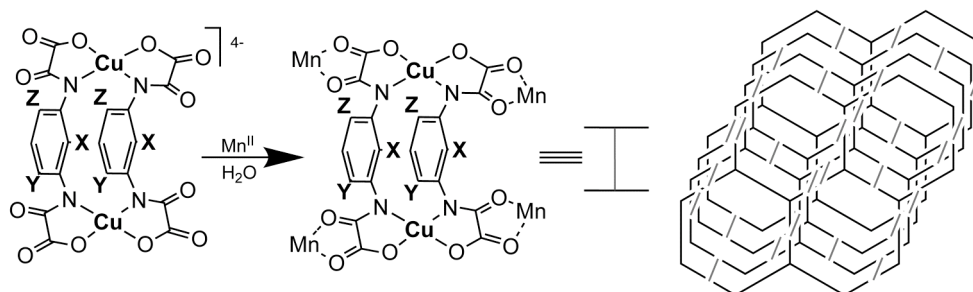
III.B. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN MULTIFUNCIONALES CON LIGANDOS PUENTE BIS- OXAMATO.

III.B.1. Antecedentes y Objetivos.

Como ya hemos visto en el capítulo anterior la utilización de oxamatocomplejos dinucleares de cobre(II) como metaloligandos frente a otros iones metálicos (estrategia del complejo como ligando) se ha mostrado efectiva para la obtención de un gran número de polímeros de coordinación bidimensionales (2D) con interesantes (y en ocasiones predecibles) propiedades magnéticas. De manera análoga, a como hemos visto en el subcapítulo anterior con los oxamatocomplejos mononucleares de cobre(II), nos planteamos obtener sistemas de alta dimensionalidad multifuncionales, añadiendo esta nueva funcionalidad por medio del contracción orgánico. A priori, desde un punto de vista teórico, el uso de la misma estrategia sintética con los precursores dinucleares de cobre(II), debe permitir la obtención de sistemas de alta dimensionalidad multifuncionales. Sin embargo, uno de los desafíos a los que nos enfrentamos en este sentido, reside en la posible obtención de los compuestos neutros (1:1) vistos en el capítulo anterior que imposibilitarían la incorporación de una nueva propiedad física por la ausencia de contracción. Para evitar esto, se utilizó una estequiometría distinta a la empleada hasta ahora (1:1). Así, el utilizar un importante exceso de precursor dinuclear de cobre(II) frente a los iones metálicos divalentes, debería permitir, la obtención de polímeros de coordinación de alta dimensionalidad aniónicos que requieran cationes para conservar la neutralidad. Además, no se debe desdeñar el importante papel “plantilla” que ejercen estos cationes en la formación del PCP que sin duda priorizan en ciertas ocasiones unas estructuras frente a otras.

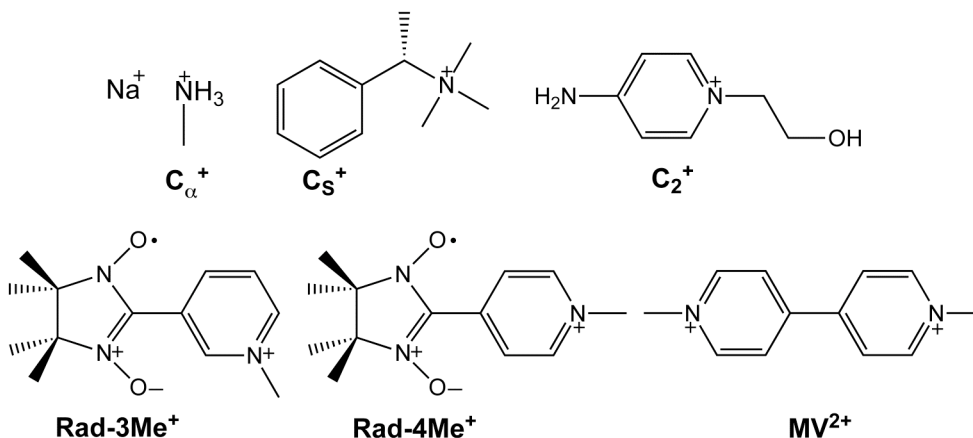
El Esquema III.6 muestra la estructura tridimensional aniónica de más alta simetría que se puede obtener en la que el complejo dinuclear de cobre(II) actúa como un ligando tetrakis(didentado) frente a los iones metálicos dando lugar a una

estructura tridimensional (3D). Estas redes inorgánicas son además aniónicas, por lo que se puede fácilmente incluir un catión orgánico que, además de mantener la electroneutralidad del sistema, aportase una nueva propiedad a añadir a las propiedades magnéticas. Esta estrategia abre una nueva vía en la química de los oxamatocomplejos dinucleares de cobre(II), con vistas a la obtención de polímeros de coordinación porosos multifuncionales.



Esquema III.6. Estrategia de diseño de los PCPs 3D con ligandos puente oxamato.

Esta estrategia no es nueva, y ha sido ampliamente utilizada con anterioridad en otros sistemas como los oxalatos. Fruto de este trabajo, existen en la literatura un buen número de materiales multifuncionales.¹⁰¹



Esquema III.7. Contracciones utilizadas en la síntesis de los polímeros de coordinación. sodio (Na^+); metilamonio (C_α^+); (S)-(-)-*N,N',N''*-trimetil-1-feniletilamonio (C_s^+); 1-etanol-4-aminopiridinio (C_2^+); 2-(3-*N*-metilpiridinio)-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazo-1-oxil 3-*N*-oxido (Rad-3Me⁺); 2-(4-*N*-metilpiridinio)-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazo-1-oxil 3-*N*-oxido (Rad-4Me⁺) y metilviologen (MV^{2+}).

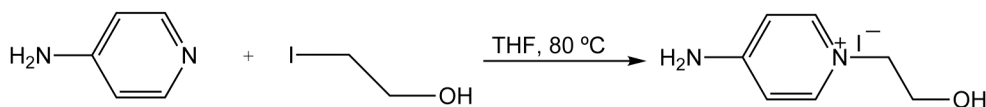
Sin embargo, hasta la realización del presente trabajo de tesis, no había sido posible obtener sistemas multifuncionales con ligandos oxamato. Por ello, en esta memoria de tesis nos planteamos como objetivo la obtención de polímeros de coordinación porosos multifuncionales con ligandos oxamato. Para ello, utilizamos los complejos dinucleares de cobre(II) $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^{2-}$ [$\text{L} = \text{N},\text{N}'$ -1,3-fenileno-bis-oxamato (mpba) y 2,4,6-trimetil-*N,N'*-1,3-fenileno-bis-oxamato (Me_3mpba)] con diferentes contracciones (Esquema III.7), donde pretendemos que los precursores

dinucleares actúen como ligandos tetrakis(didentados) frente a los iones metálicos manganeso(II) dando lugar a redes inorgánicas aniónicas que puedan alojar estos cationes. En el Esquema III.7 se muestran los cationes empleados en este subcapítulo. Así, hemos utilizado cuatro tipos de cationes: (i) polares, (ii) quirales (iii) radicales y (iv) luminiscentes.

III.B.2. Síntesis y Caracterización general.

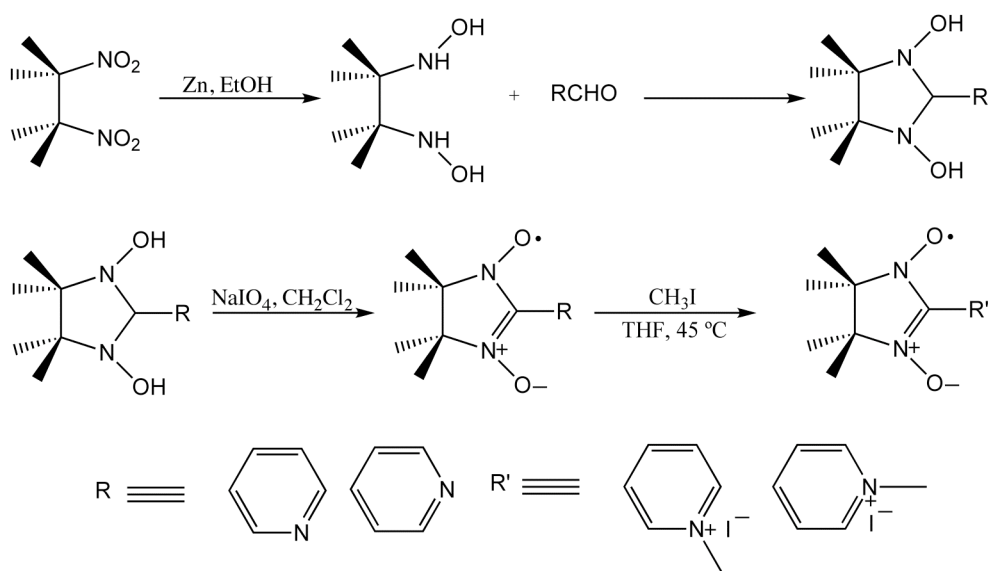
Ligandos Los ligandos bisoxamato $\text{H}_2\text{Et}_2[\text{mpba}]$ y $\text{H}_2\text{Et}_2[\text{Me}_3\text{mpba}]$ se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo II. Los cationes C_α^+ y MV^{2+} (Esquema III.7) se compraron de las correspondientes casas comerciales en forma de sales de cloruro. El catión quiral C_5^+ , se sintetizó tal y como se ha descrito en este mismo capítulo en el Esquema III.3.

El catión C_2^+ (Esquema III.8) se sintetizó mediante la reacción entre la 4-aminopiridina y la cantidad estequiométrica de 2-iodoetanol mantenidos a reflujo durante 5 horas en THF. Finalmente, se aisló el catión C_2^+ en forma de sal de yoduro con excelentes rendimientos (87%) y fue caracterizado mediante espectroscopía ^1H RMN (Sección experimental).



Esquema III.8. Síntesis del catión 1-etanol-4-aminopiridinio (C_2^+).

Por su parte, los radicales Rad-3Me^+ y Rad-4Me^+ (Esquema III.9) se sintetizaron del mismo modo y siguiendo las síntesis descritas por Ullman y Awaga,¹⁰² en cuatro reacciones consecutivas. En primer lugar, se obtuvo el 2,3-dimetil-2,3-bis(hidroxiamino)-butano mediante reducción con exceso de Zn en EtOH del 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano. Seguidamente se llevó a cabo la condensación entre el producto formado en la primera etapa y el aldehído RCHO ($\text{R} = 3\text{-piridinacarboxaldehído}$ y $4\text{-piridinacarboxaldehído}$) dando lugar a la formación de 1,3-dihidroxi-2-(4-piridil)-4,4,5,5-tetrametil-imidazolidinio. Posteriormente, este compuesto se oxidó con NaIO_4 , dando lugar al compuesto 2-(x-piridina)-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazo-1-oxil 3-N-óxido ($x = 3$ y 4), que finalmente se sometió a una reacción de alquilación con yodometano en THF para dar lugar al producto deseado en forma de sal de yoduro con buenos rendimientos (60%) (Sección experimental).



Esquema III.9. Síntesis de los cationes 2-(3-*N*-metilpiridinio)-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazo-1-oxil 3-*N*-oxido (Rad-3Me⁺) y 2-(4-*N*-metilpiridinio)-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazo-1-oxil 3-*N*-oxido (Rad-4Me⁺).

Complejos dinucleares de cobre(II). Los oxamatocomplejos dinucleares de cobre(II) dianiónico de fórmula $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_4[\text{Cu}_2(\text{Me}_3\text{mpba})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, se sintetizaron tal y como se ha descrito en el Capítulo II. Por otro lado, tanto el complejo $(\text{MV})_2[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como los complejos de fórmula general $\text{A}_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{C}_w, \text{C}_s, \text{C}_2, \text{Rad-3Me}$ y Rad-4Me y $n = 5-9$) se prepararon por metátesis de la sal de sodio mediante precipitación de la correspondiente sal de Ag^+ , seguida de extracción con una cantidad estequiométrica de XCl ($\text{X} = \text{C}_w$) o XI ($\text{X} = \text{C}_s, \text{C}_2, \text{Rad-3Me}$ y Rad-4Me), en agua/acetonitrilo (ver Esquema II.6 del Capítulo II).

Los complejos fueron caracterizados mediante análisis elemental (C, H y N) y espectroscopía IR (Tabla III.3).

Tabla III.3. Datos químico-físicos^[a] de los complejos dinucleares de Cu^{II} .

Complejo	Color	$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹] 1][b]	Rend. [%]	C [%]	H [%]	N [%]
$(\text{C}_w)_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Verde	1587, 1632	90	34.77 (33.53)	5.20 (5.16)	13.20 (13.03)
$(\text{C}_s)_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Verde Oscuro	1601, 1642	94	52.96 (53.95)	6.09 (6.79)	8.13 (7.82)
$(\text{C}_2)_4[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Verde	1597, 1654	95	44.91 (45.39)	4.65 (4.92)	12.91 (13.24)

(Rad-3Me) ₄ [Cu ₂ (mpba) ₂] · 9H ₂ O	· Marrón	1635, 1655	89	48.83 (48.51)	5.83 (5.77)	12.54 (12.57)
(Rad-4Me) ₄ [Cu ₂ (mpba) ₂] · 9H ₂ O	· Marrón	1597, 1642	93	49.05 (48.51)	5.83 (5.77)	12.63 (12.57)
(MV) ₂ [Cu ₂ (mpba) ₂] · 5H ₂ O	Marrón	1604, 1641	96	48.04 (48.66)	4.10 (4.26)	10.18 (10.31)

[a] Los valores requeridos se dan entre paréntesis. [b] En KBr.

Para los complejos dinucleares (Rad-3Me)₄[Cu₂(mpba)₂] · 9H₂O y (Rad-4Me)₄[Cu₂(mpba)₂] · 9H₂O, se realizaron experimentos de resonancia paramagnética electrónica (EPR) en banda-X ($\nu = 9.47$ GHz) a temperatura ambiente en estado sólido. Como se puede observar en la Figura III.32, los valores de g obtenidos claramente indican la presencia de una especie radicalaria, por lo que se pudo confirmar (pese a no tener la estructura cristalina) que en el complejo dinuclear de cobre(II) la especie radicalaria permanecía inalterada.

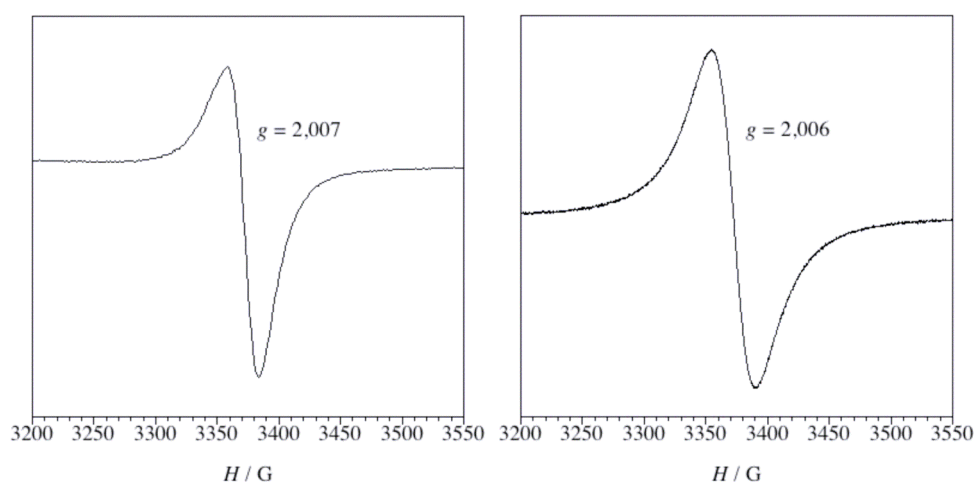
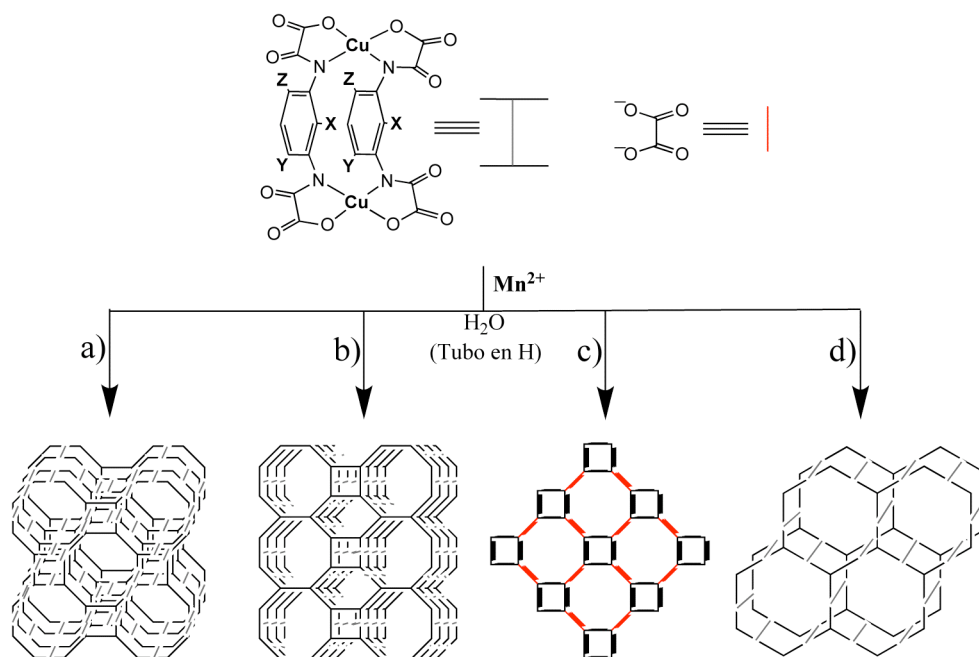


Figura III.32. Espectro de EPR de los complejos dinucleares de cobre(II) (Rad-3Me)₄[Cu₂(mpba)₂] · 9H₂O (izquierda) y (Rad-4Me)₄[Cu₂(mpba)₂] · 9H₂O (derecha) a 300K.

Polímeros de coordinación heterobimetálicos. Los compuestos tridimensionales heterobimetálicos de fórmulas: (A)₄{Mn₄[Cu₆(L)₆(H₂O)_n]} · m H₂O (L = mpba y A = Na (29), C_α (30), C₂ (31), Rad-3Me (32) y Rad-4Me (33); L = Me₃mpba y A = Na (34); n = 6–28 y $m = 25$ –56.5) (Tabla III.4), (C₅)₄{Mn₄[Cu₂(mpba)₂(oxalato)(H₂O)₂]} · H₂O (35) y (MV){Mn₂[Cu₃(mpba)₃(H₂O)₃]} · 20H₂O (36) se obtuvieron por medio de técnicas de difusión lenta en tubos en H, de disoluciones acuosas del correspondiente complejo dinuclear de cobre(II) y Mn(NO₃)₂ · 4H₂O en cada uno de los brazos del tubo, utilizando un exceso del precursor dinuclear de cobre(II) (3:2) para evitar la formación del polímero 2D (1:1) (Esquema III.10). De este modo se obtuvieron monocristales aptos para difracción con radiación sincrotrón de todos los polímeros de coordinación tridimensionales heterobimetálicos anteriormente enumerados.

Tabla III.4. Polímeros de coordinación heterobimetálicos de fórmula general $(A)_4\{Mn_4[Cu_6(L)_6(H_2O)_n]\} \cdot mH_2O$.

Complejo	A	L	n	m
29	Na	mpba	28	56.5
30	C_α	mpba	9	47
31	C_2	mpba	12	25
32	Rad-3Me	mpba	12	26
33	Rad-4Me	mpba	6	50
34	Na	Me_3mpba	24	39



Esquema III.10. Síntesis de los polímeros de coordinación heterobimetálicos: (a) $(A)_4\{Mn_4[Cu_6(Me_xmpba)_6(H_2O)_n]\} \cdot mH_2O$ (L = mpba y A = Na (29), C_α (30), C_2 (31) y Rad-3Me (32); L = Me_3mpba y A = Na (34); n = 6–28 y m = 25–56.5). (b) $(Rad-4Me)_4\{Mn_4[Cu_2(mpba)_2(H_2O)_2]_3\} \cdot 50H_2O$ (33). (c) $(C_5)_4\{Mn_4[Cu_2(mpba)_2(oxalato)(H_2O)_2]_2\} \cdot H_2O$ (35). (d) $(MV)\{Mn_2[Cu_3(mpba)_3(H_2O)_3]\} \cdot 20H_2O$ (36).

La naturaleza química de estos compuestos se determinó mediante análisis elemental (C, H y N), microscopía electrónica de barrido (Mn y Cu) y espectroscopía IR (Tabla III.5). El desplazamiento de las bandas $C=O$ a energías más bajas al comparar los polímeros de coordinación con los correspondientes complejos precursores de cobre(II) es un indicador de la coordinación de los grupos carbonilo a los iones Mn^{II} .

Tabla III.5. Datos químico-físicos^[a] de los polímeros de coordinación heterobimetálicos.

Complejo	$\nu(\text{CO})$ 1] ^[b]	[cm ⁻¹	R. [%]	C [%]	H [%]	N [%]	Cu/Mn ^[c]
29	1590		54	19.55 (19.46)	5.21 (5.25)	4.58 (4.54)	1.48
30	1593		45	23.53 (23.82)	5.06 (5.00)	6.48 (6.94)	1.52
31	1588		42	31.12 (31.90)	4.50 (4.32)	8.54 (8.46)	1.50
32	1594		40	35.71 (35.67)	4.73 (4.70)	8.82 (8.91)	1.47
33	1592		37	32.79 (32.84)	5.42 (5.23)	8.18 (8.20)	1.51
34	1591, 1619		50	26.39 (26.25)	5.12 (5.25)	4.60 (4.71)	1.53
35	1590, 1620		25	44.34 (44.23)	4.02 (4.13)	7.16 (7.03)	0.98
36	1588		89	31.21 (30.66)	4.65 (4.41)	6.72 (6.81)	1.52

[a] Los valores teóricos del análisis elemental se dan entre paréntesis. [b] En KBr. [c] Relación obtenida mediante microscopía electrónica de barrido.

III.B.3. Descripción de las estructuras.

Polímeros de coordinación heterobimetálicos.

$\text{Na}_4[\text{Mn}_4[\text{Cu}_6(\text{mpba})_6(\text{H}_2\text{O})_{28}]] \cdot 56.5\text{H}_2\text{O}$ (**29**), $(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Mn}_4[\text{Cu}_6(\text{mpba})_6(\text{H}_2\text{O})_9]] \cdot 47\text{H}_2\text{O}$ (**30**). Los compuestos **29** y **30** cristalizan en el grupo espacial centrosimétrico $P4_2/mnm$. La entidad asimétrica de estos compuestos está constituida por dos complejos tetrakis(didentados) $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, cristalográficamente independientes, e iones Mn^{II} tris(quelados), que dan lugar a un red 3D, formada por planos con canales cuadrados y octogonales que se apilan en el plano *ab* (Figuras III.33a y III.34a), junto con cationes Na^{I} hidratados y moléculas de metilamonio, en **29** y **30**, respectivamente, y moléculas de agua de cristalización.

En la unidad asimétrica de ambos compuestos, los átomos de cobre(II) Cu(1) y Cu(2), se sitúan en medio de las aristas de cada cuadrado y octógono, respectivamente (Figuras III.33 y III.34). Ambos cobres(II) en **29** y uno de ellos en **30** [Cu(2)], presentan un entorno de coordinación octaédrico distorsionado tetragonalmente, mientras que el otro cobre(II) en **30** presenta un entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada, formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los ligandos oxamato [Cu–N = 1.974–2.013(3) Å (**29**) y

1.984–2.001(5) Å (**30**) y Cu–O = 1.976–1.995(3) Å (**29**) y 1.961–1.987(5) Å (**30**)] en el plano basal y una [Cu(2) (**30**)] o dos [Cu(1) y Cu(2) (**29**) y Cu(2) (**30**)] moléculas de agua débilmente coordinada en las posiciones axiales [Cu–O_w = 2.483–2.583(5) Å (**29**) y 2.331–2.551(6) Å (**30**)].

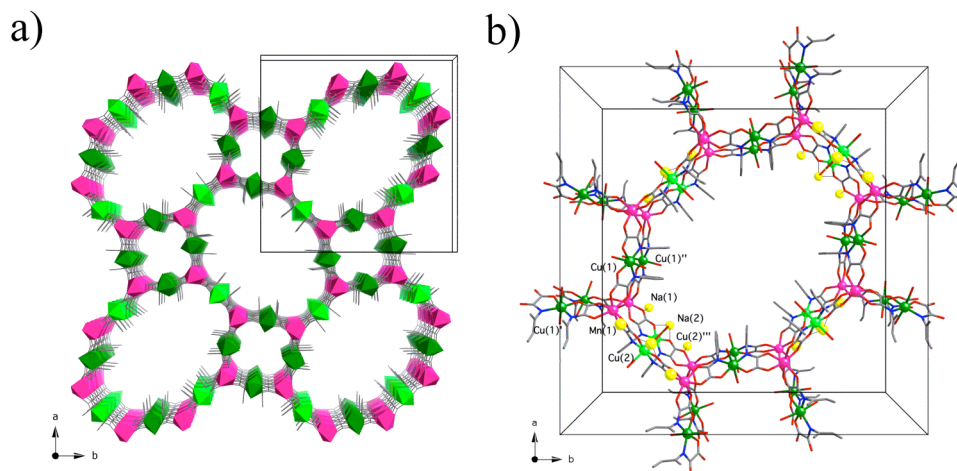


Figura III.33. (a) Vista en perspectiva de la red tridimensional en **29** a lo largo del plano *ab*. (b) Vista de un fragmento de la red tridimensional con la notación de los átomos (código de simetría: (I) = $-y + \frac{1}{2}, x - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (II) = $x, y, -z$; (III) = $y, x, -z + 1$).

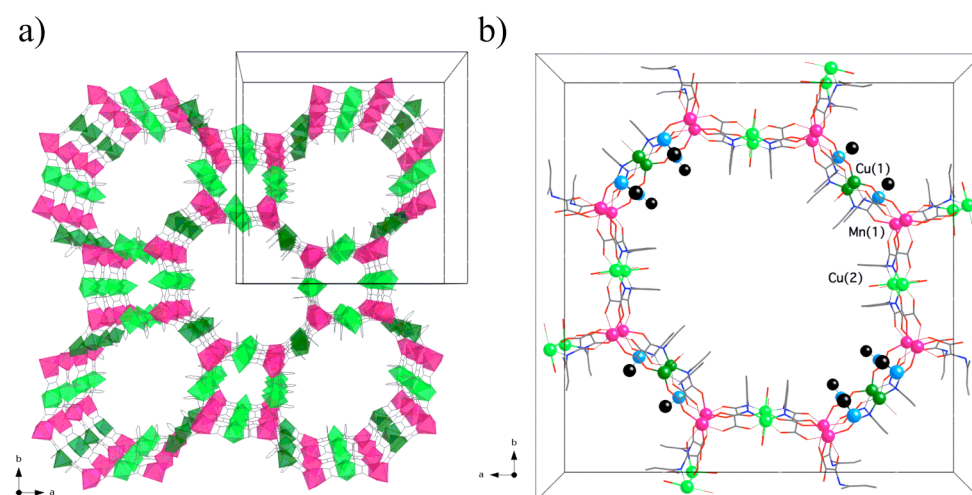


Figura III.34. (a) Vista en perspectiva de la red tridimensional en **30** a lo largo del plano *ab*. (b) Vista en perspectiva de la unidad asimétrica con la notación de los átomos.

Por su parte, en ambos compuestos los iones manganeso(II) tris(quelados) de quiralidad opuesta (Δ y Λ), ocupan de forma regular los vértices de cada cuadrado y octógono. Presentando un entorno de coordinación octaédrico distorsionado trigonalmente, con seis átomos de oxígeno carbonilo de tres ligandos oxamato [Mn–O = 2.131(2)–2.192(3) Å (**29**) y 2.175–2.209(3) Å (**30**)], con una gran distorsión

trigonal (τ). Esta distorsión trigonal tan grande, probablemente es la responsable de que se adopte esta estructura de baja simetría con canales cuadrados y octogonales, en lugar de la estructura hexagonal de mayor simetría propuesta en el Esquema III.6. Por otro lado, los átomos de sodio(I) tetrahidratados en **29** [Na(1), Na(2) y Na(3)] están débilmente coordinados a los átomos de oxígeno carbonilo y carboxilato de los ligandos oxamato [Na-O = 2.22(2)–2.618(3) Å y Na-Ow = 2.278(12)–2.66(4) Å], mientras que las moléculas de metilamonio en **30** se sitúan en los huecos existentes entre las diferentes capas, cerca de los átomos de Cu(1); en una disposición prácticamente perpendicular al plano basal de los mismos y con orientaciones contrarias por parejas.

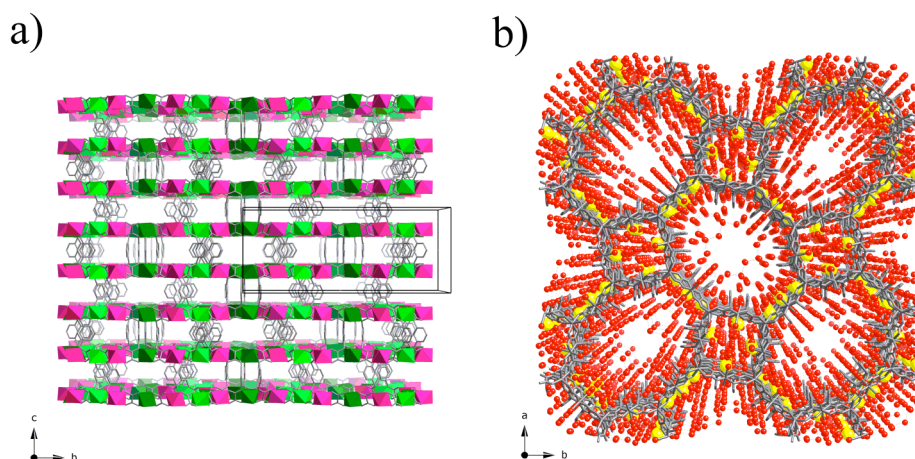


Figura III.35. (a) Vista del empaquetamiento cristalino de la red tridimensional a lo largo del plano bc . (b) Vista en perspectiva de la red tridimensional a lo largo del plano ab con las moléculas de agua de cristalización y coordinación y los átomos de sodio representados como bolas rojas y amarillas, respectivamente. En trazo discontinuo se muestran los enlaces de hidrógeno establecidos entre las moléculas de agua de cristalización y las de coordinación.

La red 3D en **29** y **30**, puede describirse alternativamente como una serie de planos aniónicos $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_6$ con ligandos puente oxamato y canales cuadrados y octogonales, con una topología de red ($4 \cdot 8^2$) creciendo en el plano ab (Figuras III.33 y III.34). Los planos adyacentes se encuentran eclipsados y están interconectados mediante los complejos dinucleares de cobre(II) $\text{Cu}_2(\text{mpba})_2^{4+}$, que actúan a modo de pilares colocándose alternativamente hacia arriba y hacia abajo respecto del plano, dando lugar a una red trinodal (3,4,4) con una topología $(6^3)(6^4 \cdot 8^2)(6^4 \cdot 8 \cdot 10)$ (Figuras III.35 y III.37). Esta situación, permite una distribución bimodal del tamaño de los poros entre las capas a lo largo del eje c , con canales cuadrados y octogonales de dimensiones aproximadas 1.2×1.2 y 2.1×3.0 nm, respectivamente. Estos canales sin embargo presentan un volumen efectivo aún menor debido a que los anillos aromáticos están orientados hacia dentro de los mismos. Ésto se puede observar en la Figura III.36 donde se simula el espacio libre en dichos canales mediante una esfera amarilla de diámetro igual a 14 Å.

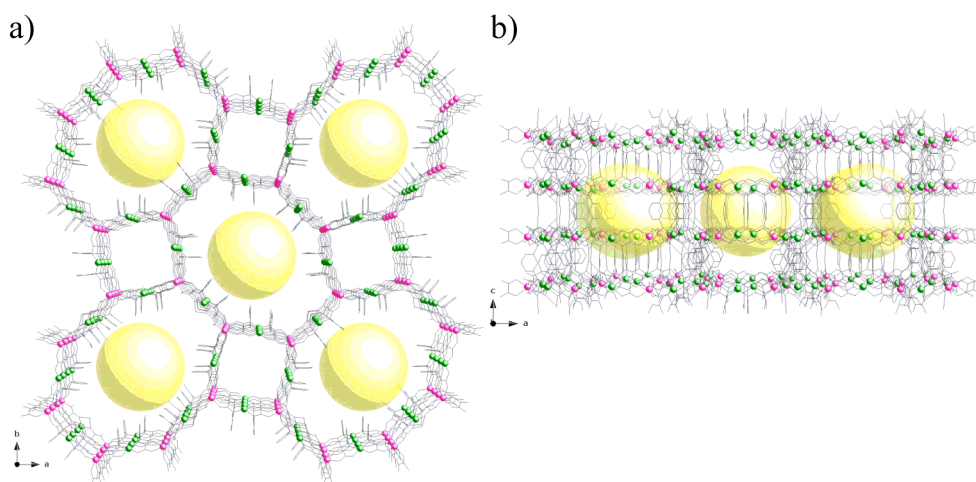


Figura III.36. (a) Vista en perspectiva de la red tridimensional en **29** a lo largo del plano *ab*. (b) Vista del empaquetamiento cristalino de la red tridimensional a lo largo del plano *ac*.

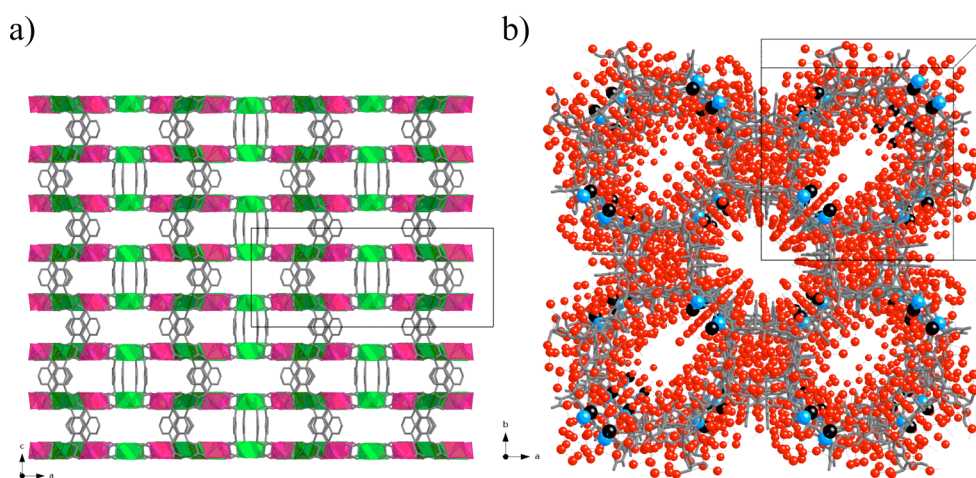


Figura III.37. (a) Vista del empaquetamiento cristalino de la red tridimensional a lo largo del plano *ac*. (b) Vista en perspectiva de la red tridimensional a lo largo del plano *ab* con las moléculas de agua de cristalización y coordinación y las moléculas de metilamonio. En trazo discontinuo se muestran los enlaces de hidrógeno establecidos entre las moléculas de agua de cristalización y las de coordinación.

$(C_2)_4\{Mn_4[Cu_6(mpba)_6(H_2O)_{12}]\} \cdot 25H_2O$ (31) y $(Rad-3Me)_4\{Mn_4[Cu_6(mpba)_6(H_2O)_{12}]\} \cdot 26H_2O$ (32). Los compuestos **31** y **32** fueron medidos en el ESRF (Grenoble) y se recogieron datos para ambos. Los resultados preliminares muestran la misma celda que para **29** y **30** aunque su estructura no ha sido totalmente resuelta.

$(Rad-4Me)_4\{Mn_4[Cu_2(mpba)_2(H_2O)_2]_3\} \cdot 50H_2O$ (33). El compuesto **33** cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico *Cmmm*. La entidad asimétrica de este compuesto está constituida por cuatro complejos tetrakis(didentados) $[Cu_2(mpba)_2(H_2O)_4]^{4+}$, cristalográficamente independientes, y dos iones Mn^{II}

tris(quelados), que dan lugar a un red 3D, con canales de tres tipos: cuadrados, hexagonales y octogonales que se apilan en el plano *bc* (Figura III.38), junto con cationes Rad-4Me y moléculas de agua de cristalización.

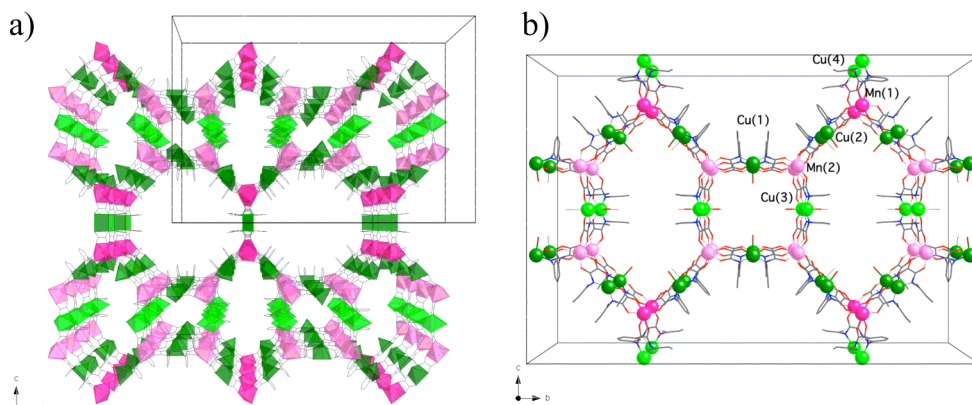


Figura III.38. (a) Vista en perspectiva de la red tridimensional en **33** a lo largo del plano *bc*. (b) Vista en perspectiva de la celda unidad con la notación de los átomos.

En la unidad asimétrica, los átomos de cobre(II) [Cu(1), Cu(2), Cu(3) y Cu(4)] se sitúan en medio de las aristas que constituyen los cuadrados y los octógonos [Cu(1)], los cuadrados y los hexágonos [Cu(3)], los hexágonos y octógonos [Cu(2)] y los octógonos [Cu(4)] (Figura III.38b). Dos átomos de cobre(II) [Cu(1), Cu(2)], presentan un entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada, mientras que el tercero [Cu(3)] y el cuarto [Cu(4)] un entorno de coordinación octaédrico distorsionado tetragonalmente y cuadrado, respectivamente, formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los ligandos oxamato [Cu-N = 1.936(4)–2.234(5) Å y Cu-O = 1.961(5)–2.234(3) Å] en el plano basal y una [Cu(1) y Cu(2)] o dos [Cu(3)] moléculas de agua débilmente coordinada en las posiciones axiales [Cu-O_w = 2.423–2.763(5) Å]. Por su parte, los iones manganeso(II) tris(quelados) de quiralidad opuesta (Δ y Λ), ocupan de forma regular los vértices de cada cuadrado y octógono. Presentando un entorno de coordinación octaédrico distorsionado trigonalmente, con seis átomos de oxígeno carbonilo de tres ligandos oxamato [Mn-O = 2.137–2.199(3) Å]. Los cationes Rad-4Me no se han podido encontrar en la estructura probablemente debido al gran desorden estructural presente. Por ello, fueron necesarias otras técnicas de caracterización para garantizar su presencia. Estos cationes, deben ser los responsables de que se adopte esta estructura de baja simetría con canales cuadrados, hexagonales y octogonales, en lugar de la estructura hexagonal de mayor simetría propuesta en el Esquema III.6, como consecuencia del efecto “plantilla” que ejercen. Estos cationes deben encontrarse muy desordenados en el interior de algún hueco.

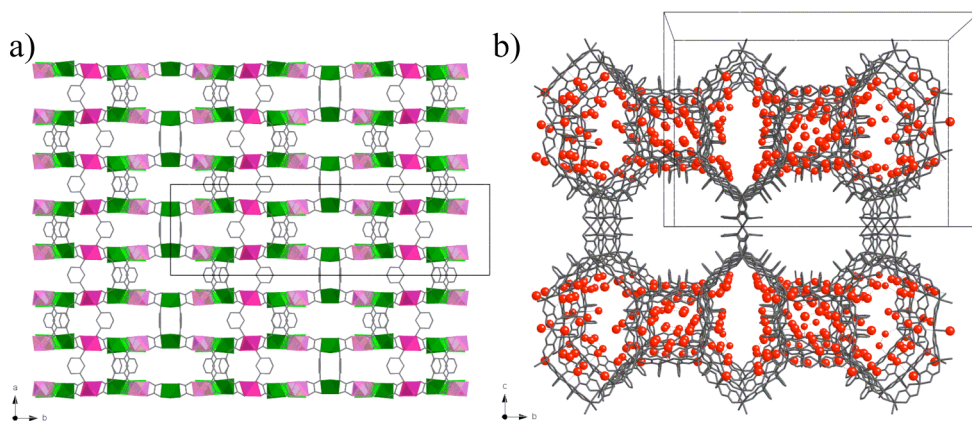


Figura III.39. (a) Vista del empaquetamiento cristalino de la red tridimensional a lo largo del plano *ab*. (b) Vista en perspectiva de la red tridimensional a lo largo del plano *bc* con las moléculas de agua de cristalización y coordinación. En trazo discontinuo se muestran los enlaces de hidrógeno establecidos entre las moléculas de agua de cristalización y las de coordinación.

La red 3D en **33**, puede describirse alternativamente como una serie de planos aniónicos $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_6$ con ligandos puente oxamato y canales cuadrados, hexagonales y octogonales, creciendo en el plano *bc* (Figura III.38). Los planos adyacentes se encuentran eclipsados y están interconectados mediante los complejos dinucleares de cobre(II) $\text{Cu}_2(\text{mpba})_2^{4-}$, los cuales actúan a modo de pilares colocándose alternativamente hacia arriba y hacia abajo respecto del plano (Figura III.39). Esta situación, permite una distribución trimodal del tamaño de los poros entre las capas a lo largo del eje *c*, con canales cuadrados, hexagonales y octogonales de dimensiones aproximadas 1.1 x 1.2, 1.4 x 2.5 y 2.5 x 2.5 nm, respectivamente.

$\text{Na}_4[\text{Mn}_4[\text{Cu}_6(\text{Me}_3\text{mpba})_6(\text{H}_2\text{O})_{24}]] \cdot 39\text{H}_2\text{O}$ (**34**). El compuesto **34** cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico *P4/mmm*. La entidad asimétrica de este compuesto está constituida por tres complejos tetrakis(didentados) $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ cristalográficamente independientes e iones Mn^{II} tris(quelados), que dan lugar a una red 3D, formada por planos con canales cuadrados y octogonales que se apilan en el plano *ab* (Figura III.40), junto con cationes Na^+ y moléculas de agua de coordinación y cristalización.

En la unidad asimétrica, los átomos de cobre(II) [Cu(1), Cu(2) y Cu(3)] se sitúan en medio de las aristas que constituyen los octógonos [Cu(3)] y los cuadrados y octógonos [Cu(1) y Cu(2)] (Figura III.40). Dos átomos de cobre(II) [Cu(1) y Cu(3)] presentan un entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada, mientras que el tercero [Cu(2)] muestra un entorno de coordinación octaédrico distorsionado tetragonalmente, formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los ligandos oxamato [Cu-N = 1.960–1.994(4) Å y Cu-O = 1.975–1.992(3) Å] en el plano basal y una [Cu(1) y Cu(3)] o dos [Cu(2)] moléculas de agua débilmente coordinadas en las posiciones axiales [Cu-O_w = 2.445–2.710(5) Å]. Por su parte, los iones manganeso(II) tris(quelados) de quiralidad opuesta (Δ y Λ), ocupan de forma

regular los vértices de cada cuadrado y octógono. Estos átomos presentan un entorno de coordinación octaédrico distorsionado trigonalmente, con seis átomos de oxígeno carbonilo de tres ligandos oxamato [$\text{Mn-O} = 2.017\text{--}2.252(2) \text{ \AA}$]. La distorsión trigonal tan grande que presenta **34**, - de igual modo a como ocurría en **29** - es probablemente la responsable de que se adopte esta estructura de baja simetría con canales cuadrados y octogonales, en lugar de la estructura hexagonal de mayor simetría propuesta en el Esquema III.6. Además, si bien **34** y **29** muestran la misma topología, la forma de los canales en **34** es mucho más regular, lo que podría deberse al impedimento estérico que aportan los sustituyentes metilos del anillo aromático. Por otro lado, los átomos de sodio(I) tetrahidratados [Na(1) y Na(2)] están débilmente coordinados a los átomos de oxígeno carbonilo y carboxilato de los ligandos oxamato [$\text{Na-O} = 2.383\text{--}2.408(4) \text{ \AA}$ y $\text{Na-Ow} = 2.287(10)\text{--}2.692(6) \text{ \AA}$].

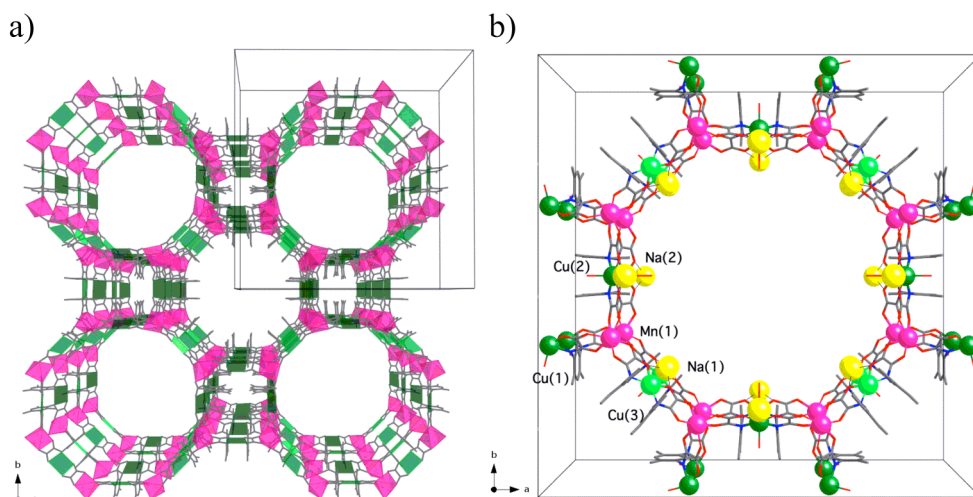


Figura III.40. (a) Vista en perspectiva de la red tridimensional en **34** a lo largo del plano *ab*. (b) Vista en perspectiva de la unidad asimétrica con la notación de los átomos.

La red 3D en **34**, puede describirse alternativamente como una serie de planos aniónicos $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_6$ con ligandos puente oxamato y canales cuadrados y octogonales, con una topología de red $(4 \cdot 8^2)$ creciendo en el plano *ab* (Figura III.40). Los planos adyacentes se encuentran eclipsados y están interconectados mediante los complejos dinucleares de cobre(II) $\text{Cu}_2(\text{Me}_3\text{mpba})_2^{4-}$, los cuales actúan a modo de pilares colocándose alternativamente hacia arriba y hacia abajo respecto del plano, dando lugar a una red trinodal $(3,4,4)$ con una topología $(6^3)(6^4 \cdot 8^2)(6^4 \cdot 8 \cdot 10)$ (Figura III.41). Esta situación, permite una distribución bimodal del tamaño de los poros entre las capas a lo largo del eje *c*, con canales cuadrados y octogonales de dimensiones aproximadas 1.1×1.2 y $2.5 \times 2.6 \text{ nm}$, respectivamente. El tamaño efectivo de estos poros es mayor que el observado en **29** por dos motivos: (i) los canales octogonales son más regulares en **34** y (ii) los anillos aromáticos no se encuentran orientados hacia el centro de los poros de mayor tamaño como en **29**, sino al 50 % hacia los canales pequeños cuadrados. Como resultado hay dos tipos

de canales octogonales con volúmenes efectivos ocupados por esferas de diámetros 8 y 22 Å, respectivamente (Figura III.42).

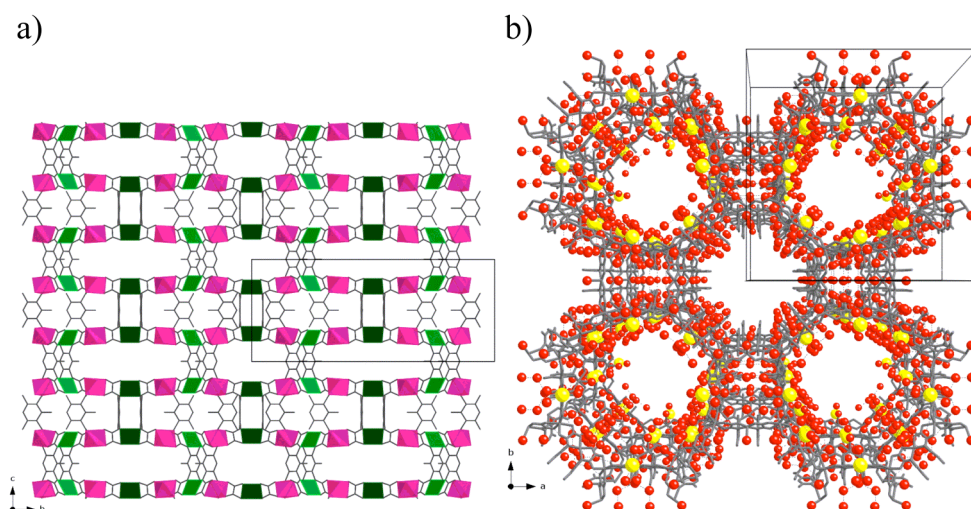


Figura III.41. (a) Vista del empaquetamiento cristalino de la red tridimensional a lo largo del plano *bc*. (b) Vista en perspectiva de la red tridimensional a lo largo del plano *ab* con las moléculas de agua de cristalización y coordinación y los átomos de sodio representados como bolas rojas y amarillas, respectivamente. En trazo discontinuo se muestran los enlaces de hidrógeno establecidos entre las moléculas de agua de cristalización y las de coordinación.

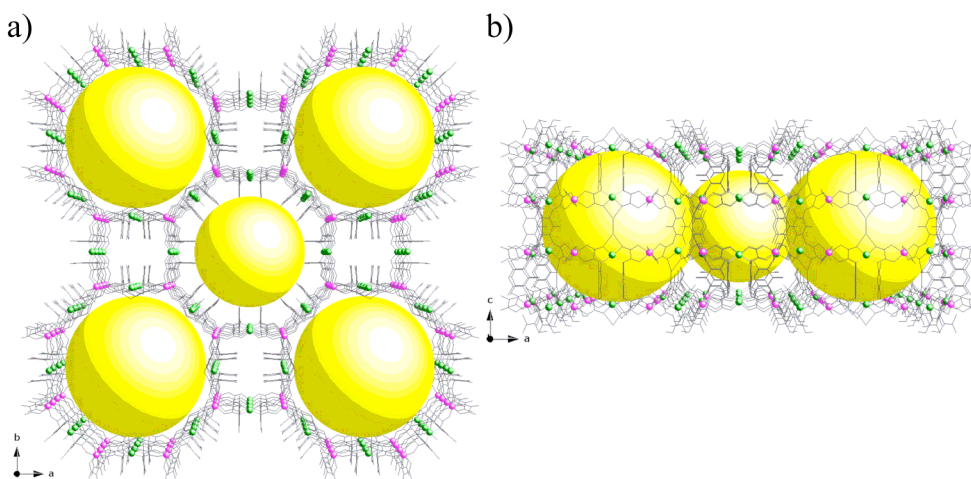


Figura III.42. (a) Vista en perspectiva de la red tridimensional en **34** a lo largo del plano *ab*. (b) Vista del empaquetamiento cristalino de la red tridimensional a lo largo del plano *ac*.

$(Cs)_4[Mn_4[Cu_2(mpba)_2(oxalato)(H_2O)_2]_2] \cdot H_2O$ (**35**). El compuesto **35** cristaliza en el grupo espacial no centrosimétrico $P4_32_12$. La entidad asimétrica de este compuesto está constituida por dos complejos tetrakis(didentados) $[Cu_2(mpba)_2(H_2O)_2]^{4+}$ cristalográficamente independientes e iones Mn^{II} tris(quelados), que dan lugar a dobles cadenas helicoidales neutras

enantioméricamente puras $[\text{Mn}_2\text{Cu}_2(\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ con puente oxamato, que se interconectan mediante un ligando puente oxalato para formar una estructura tridimensional quiral, junto con cationes Cs^+ y moléculas agua de cristalización (Figura III.43).

En cada doble cadena, la entidad bis(oxamato)cuprato, $[\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{L}_2]^{4-}$, actúa como un ligando tetrakis(didentado) frente a las unidades $\text{Mn}_2(\text{ox})$ (ox = oxalato) a través de los átomos de oxígeno carbonilo de los grupos oxamato. Los átomos de cobre(II) cristalográficamente independientes [Cu(1) y Cu(2)] presentan un entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada bastante distorsionado, formado por dos nitrógenos amida y dos oxígenos carboxilato de los ligandos oxamato [Cu-N = 1.973–1.999(4) Å y Cu-O = 1.964–2.063(3) Å] en el plano basal y una molécula de agua débilmente coordinada en la posición apical [Cu-O_w = 2.228–2.296(5) Å]. Merece mención especial, la gran desviación respecto al plano que presenta la entidad CuN_2O_2 , lo que genera una distorsión tetraédrica del plano basal de los átomos de cobre(II) considerable [ángulo diedro entre los planos N(1)-Cu(1)-O(1) y N(2)-Cu(1)-O(4) y N(3)-Cu(2)-O(7) y N(4)-Cu(2)-O(10) de 28.6(3) y 32.50(12)° para Cu(1) y Cu(2), respectivamente]. Por su parte, los dos átomos de manganeso(II) cristalográficamente independientes de la doble cadena [Mn(1) y Mn(2)] poseen un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, formado por seis átomos de oxígeno carbonilo de un ligando oxalato [Mn-O = 2.151(4)–2.201(5) Å] y dos ligandos oxamato [Mn-O = 2.123(2)–2.211(5) Å]. Las distancias intracadena Cu...Cu y Cu...Mn toman valores de 7.008(1) y 5.382(6)–5.445(10) Å, respectivamente.

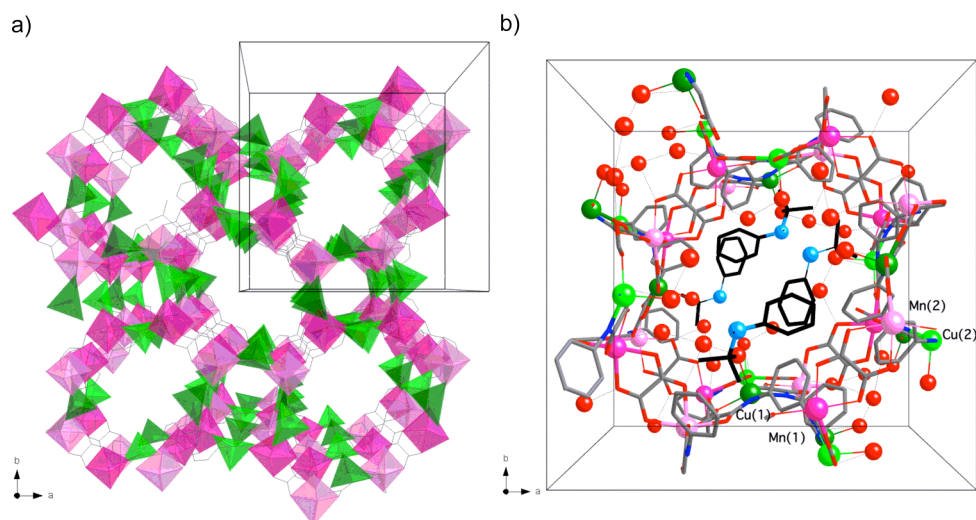


Figura III.43. (a) Vista en perspectiva de la red tridimensional en **35** a lo largo del plano *ab*. (b) Vista en perspectiva de la celda unidad con la notación de los átomos.

El empaquetamiento cristalino de **35** muestra como las dobles cadenas crecen en el eje *c* (Figura II.44) y se interconectan mediante los ligandos oxalato expandiéndose en el plano *ab*. Además, es interesante destacar la pureza

enantiomérica de los átomos de manganeso(II) en las entidades $[\text{Mn}_2\text{Cu}_2(\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ y de los cationes Cs^+ , dando como resultado una estructura quiral en conjunto. Siendo las distancias *intercadena* más cortas $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$, $\text{Cu} \cdots \text{Mn}$ y $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ de 17.583(2), 8.740(2) y 5.615(4) Å, respectivamente.

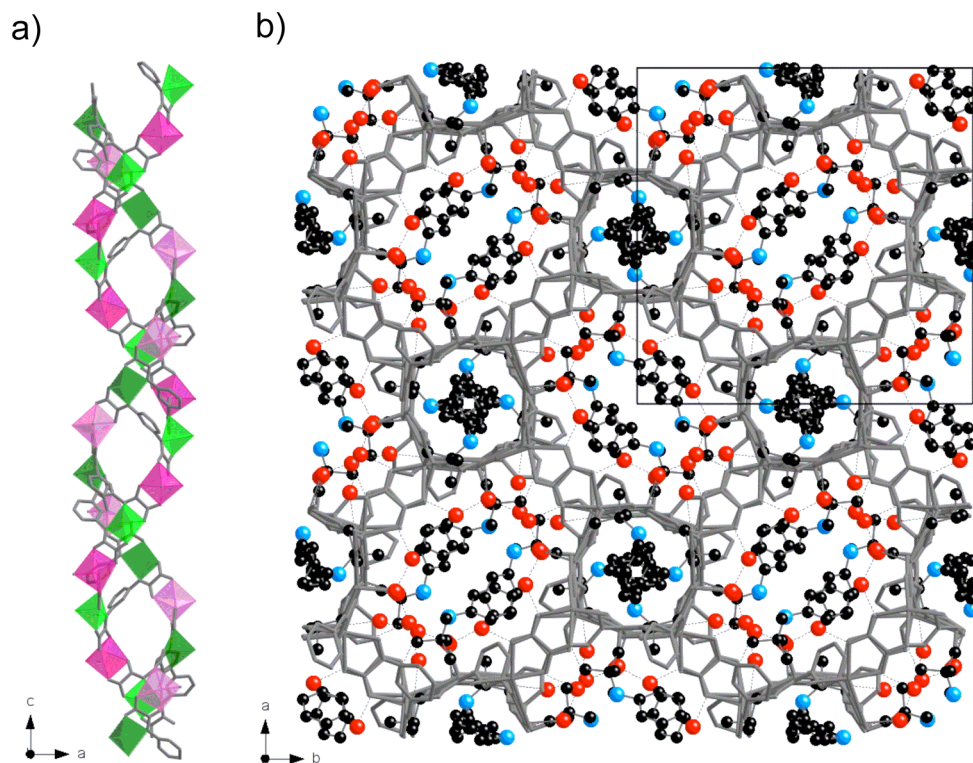
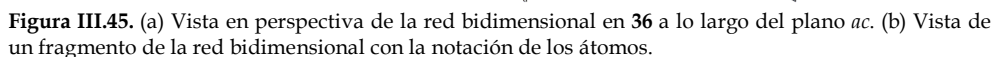


Figura III.44. (a) Vista en perspectiva de las dobles cadenas helicoidales que forman **35** en el plano *ac*. (b) Vista del empaquetamiento cristalino de la red tridimensional a lo largo del plano *ab*.

$\text{MV}\{\text{Mn}_2[\text{Cu}_3(\text{mpba})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**36**). El compuesto **36** cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/m$. La entidad asimétrica de este compuesto está constituida por tres complejos tetrakis(didentados) $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ cristalográficamente independientes y dos iones Mn^{II} tris(quelados), que dan lugar a un red aniónica 2D bimetalica, formada por planos eclipsados con canales hexagonales que se apilan, con una topología de red 6^3 (Figura III.45), junto con cationes MV^{2+} que actúan como “plantilla” y moléculas de agua de cristalización.

Cada plano aniónico en **36**, puede ser considerado en realidad como dos planos adyacentes $\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Cu}_3^{\text{II}}$ a puente oxamato creciendo en el plano *ac*, los cuales se encuentran interconectados a través de dos ligandos *m*-fenileno de dos iones Cu^{II} a lo largo del eje *b*. Si en lugar de situarse de este modo los ligandos *m*-fenileno lo hicieran de forma alterna hacia arriba y hacia abajo tendríamos una red 3D bimetalica con una topología de red $(6^3)(6^4 \cdot 8^2)(6^4 \cdot 8 \cdot 10)$ como la observada en **29**.



235

En el empaquetamiento cristalino de **36**, se observa como los diferentes planos adyacentes aniónicos no están eclipsados, sino ligeramente desplazados a lo largo de la dirección [100], hecho que da lugar a un empaquetamiento de tipo *ABAB* a lo largo del eje *b* (Figura III.46), lo que origina pequeños canales hexagonales a lo largo del eje *b*. Estos canales están ocupados por un entramado de moléculas de agua de cristalización conectadas entre sí mediante puentes de hidrógeno. Finalmente, se ha calculado un valor del volumen libre, estimado sin las moléculas de agua de cristalización, de 3179 Å³, lo cual representa alrededor del 43% del volumen vacío por celda unidad ($V = 7417.7(18)$ Å³).

Por otro lado, los cationes metilviologenno no se encuentran situados dentro de los canales anteriormente descritos, ni en el espacio que existe entre los diferentes planos $Mn^{II}Cu_3^{II}$, sino que se emplazan entre los átomos de Mn^{II} vecinos dentro de los canales generados por los planos adyacentes interconectados, disponiendo su eje paralelo a la dirección [010]. Además, los cationes MV^{2+} son prácticamente planos, siendo el valor del ángulo diedro (ψ) entre los dos anillos piridinio que conforman esta molécula prácticamente nulo, [7.3(7)–7.7(3)°]. Este hecho, es de gran importancia desde un punto de vista de las propiedades luminiscentes, ya que se podría producir una desactivación no-radiativa del estado excitado del catión metilviologenno y el subsiguiente decaimiento no-emisivo que se atribuye a la rotación alrededor del enlace simple que conecta los dos anillos piridinio.¹⁰³ Como muestra la Figura III.47 los cationes MV^{2+} están bastante bien aislados unos de otros, siendo la distancia más corta $MV^{2+} \cdots MV^{2+}$ de 7.768(11) Å. No obstante, se establecen interacciones débiles *intermoleculares* (van der Waals y/o electrostáticas) entre los átomos de nitrógeno piridinio y los átomos de oxígeno carboxilato de la red aniónica [N(7,8)–O(3,6,9,12) = 3.304(13)–3.368(10) Å], las cuales son probablemente responsables del efecto “plantilla” que da como resultado la estructura 2D descrita, en lugar de la estructura hexagonal de mayor simetría propuesta en el Esquema III.6. Esta situación da lugar a una aproximación efectiva entre la red aniónica inorgánica y los cationes orgánicos [$Cu^{II} \cdots MV^{2+} = 3.715(6)$ Å], la cual es la responsable del comportamiento como sensor luminiscente que explicaremos más adelante.

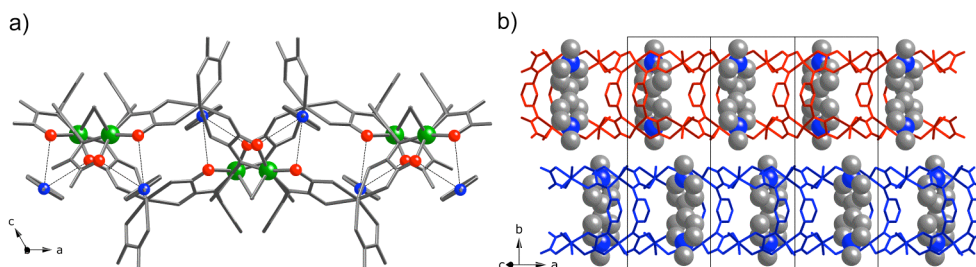


Figura III.47. (a) Vista del empaquetamiento cristalino de la red bidimensional en el plano *ac*. En trazo discontinuo se muestran las débiles interacciones *intermoleculares* entre la red aniónica y el catión MV^{2+} . (b) Vista en perspectiva del empaquetamiento cristalino que ilustra la disposición de los cationes MV^{2+} en la red.

Estudios de difracción de rayos-X y de microscopía óptica en muestras de polvo cristalino.

De forma generalizada, en gran parte de los polímeros de coordinación presentados en este capítulo, se observa pérdida de cristalinidad en los cristales al sacarlos de sus disoluciones respectivas. Ello, nos hizo llevar a cabo estudios de difracción de rayos-X en polvo, con el fin de controlar este fenómeno. Así pues, elegimos el compuesto **29** como candidato para llevar a cabo el estudio, como se observa en la Figura III.48 este compuesto experimenta una transición entre una fase cristalina y otra amorfa de manera reversible. Por tanto, al deshidratar a 150 °C el compuesto **29**, el patrón de rayos-X es el de un compuesto amorfo, no obstante, al sumergir estos cristales deshidratados (**29'**) en agua durante un par de minutos observamos como el patrón de rayos-X de la muestra rehidratada (**29''**) vuelve a ser el mismo que el de **29**, confirmando la reversibilidad del proceso.

Además, acompañando a esta transición cristalina-amorfa se observa un cambio en el color de los cristales de verde claro a verde oscuro, así como un cambio en el volumen de los mismos de alrededor del 45 %. Todos estos cambios ocurren de un modo reversible, tal y como muestran las imágenes de microscopía óptica que evidencian la recuperación del color verde claro y el volumen original partiendo de los cristales deshidratados al sumergirlos en agua durante un par de minutos (Figura III.49).

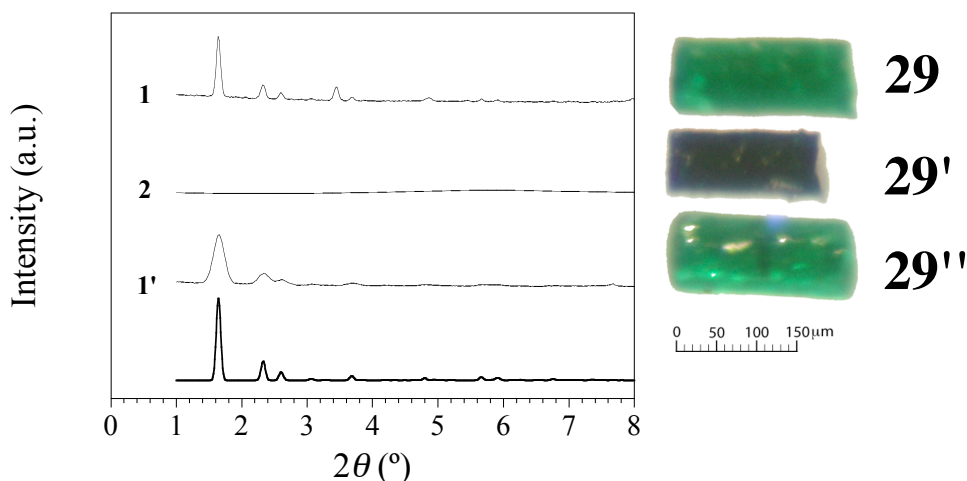


Figura III.48. Patrón de difracción en polvo experimental de rayos-X de los compuestos **29**, **29'** y **29''**. Además, al lado de cada espectro se adjunta un imagen de microscopía óptica de un monocristal de las diferentes fases del compuesto **29**. En la parte de abajo se muestra el patrón calculado a partir de los datos cristalográficos del compuesto **29**.

Este comportamiento dinámico observado para el compuesto **29**, ha sido observado previamente y el término “breathing” fue acuñado para describirlo (ver introducción del Capítulo II) por los grupos de los profesores Kitagawa y Férey.¹⁰⁴

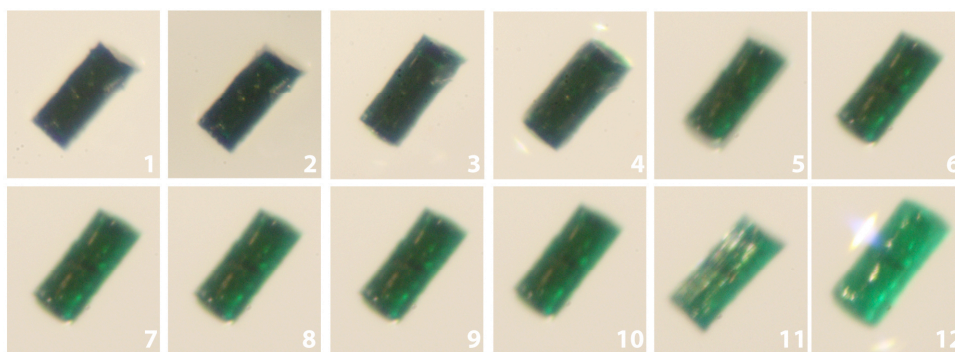


Figura III.49. Imágenes de microscopía óptica donde se muestra el proceso de rehidratación al añadir una gota de agua sobre los cristales de **29** deshidratados.

Sin embargo, pese a ser éste un fenómeno ya conocido, resulta poco común que aparezcan simultáneamente cambios reversibles en las propiedades ópticas y mecánicas, existiendo un único precedente en la bibliografía.¹⁰⁵ Los cambios reversibles observados en el color de los cristales podrían atribuirse a un cambio en el entorno de coordinación del cobre(II), pasando de octaédrico distorsionado a cuadrado, como consecuencia de la pérdida de las dos moléculas de agua coordinadas débilmente en posiciones axiales. Para confirmar este punto, se realizaron estudios de absorción de rayos-X.

Estudios de absorción de rayos-X en muestras de polvo cristalino.

Con la intención de confirmar los cambios en el entorno de coordinación de los centros metálicos que componen la red del compuesto **29**, **29'** y **29''** y entender el cambio de color en el proceso de deshidratación/hidratación, se llevaron a cabo estudios de absorción de rayos-X.

Así pues, una comparación de los espectros normalizados XANES y del espacio-*k* del EXAFS, del inglés “X-ray Absorption Near Edge Structure” y “Extended X-ray Absorption Fine Structure”, respectivamente, de los compuestos **29**, **29'** y **29''** en los bordes K del cobre y del manganeso, demuestran de forma directa los cambios relativos ocurridos en los entornos de coordinación en los procesos de deshidratación/rehidratación (Figuras III.50 y III.51).

De este modo, por un lado los espectros XANES en el borde K del cobre para los tres compuestos muestran el espectro típico de un compuesto donde los iones cobre(II) presentan un entorno de coordinación elongado tetragonalmente (Figura III.50). Así, aparece un borde de absorción grande a 8999.1 (**29**), 8999.7 (**29'**) y 8999.0 eV (**29''**) correspondiente a la transición $1s \rightarrow (4p_x, 4p_y)$, además de un hombro característico a 8992.2 eV en los tres compuestos que se asigna a la transición $1s \rightarrow 4p_z$. Sin embargo, el hecho más relevante al comparar los tres espectros, es el ligero desplazamiento a energías más altas observado para la muestra deshidratada (**29'**) respecto de la muestra original (**29**) y de la rehidratada (**29''**). Este hecho sugiere una mayor interacción metal-ligando en el plano ecuatorial, como cabría esperar para un compuesto deshidratado, al aumentar la distancia de las moléculas de las posiciones axiales en los complejos de cobre(II) elongados tetragonalmente o en el caso límite si no existen éstas moléculas en las

posiciones axiales, mayor es la interacción metal-ligando en el plano ecuatorial, con lo cual mayor será el desplazamiento del pico principal hacia energías más altas. Por el contrario, si bien la débil señal que se observa en el *preborde* alrededor de 8979.0 eV, correspondiente a la transición prohibida ($\Delta l = \pm 2$) $1s \rightarrow 3d_{xy}$ está situada a la misma energía en los tres compuestos, la mayor intensidad observada en el compuesto **29'**, sugiere una pequeña distorsión tetraédrica del entorno de coordinación del cobre(II), como ha sido descrito con anterioridad en la bibliografía.¹⁰⁶ Por tanto, con los datos obtenidos al analizar estos espectros podemos confirmar que los átomos de cobre(II) en **29'** presentan un entorno de coordinación cuadrado distorsionado tetraédricamente, mientras que los átomos de cobre(II) en **29** y **29''** presentan el mismo tipo de entorno de coordinación octaédrico distorsionado.

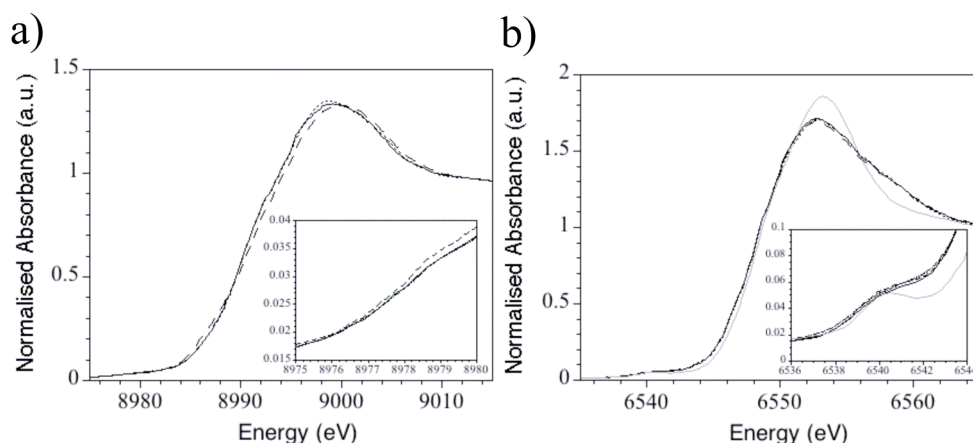


Figura III.50. (a) Espectros normalizados del borde K del Cu en los compuestos **29** (trazo continuo), **29'** (trazo discontinuo) y **29''** (trazo punteado). En el recuadro se muestra una imagen ampliada del preborde. (b) Espectros normalizados del borde K del Mn en los compuestos **29** (trazo continuo), **29'** (trazo discontinuo) y **29''** (trazo punteado) junto con el espectro del $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (trazo gris). En el recuadro se muestra una imagen ampliada del preborde.

Por otro lado, los espectros XANES en el borde K del manganeso para los tres compuestos son prácticamente idénticos, lo cual nos sugiere una gran similitud en el entorno de coordinación de los átomos de manganeso(II) (Figura III.50). Además, se observa como el borde de absorción es bastante complejo, tal y como es de esperar en un complejo octaédrico comprimido distorsionado trigonalmente. Así pues, en los tres compuestos aparecen dos hombros poco definidos a 6548.8 y 6550.1 eV a lo largo de la banda del pico principal, el cual está centrado a 6552.8 eV, asignándose estos tres picos a las tres transiciones individuales $1s \rightarrow 4p_x$, $1s \rightarrow 4p_y$ y $1s \rightarrow 4p_z$. Si comparamos la parte superior del pico principal de nuestro espectro con el del hexa(acuo)manganeso(II), vemos que éste presenta un espectro más intenso y simplemente se observa un solo pico a 6553.2 eV, el cual se corresponde con las tres transiciones degeneradas $1s \rightarrow (4p_x, 4p_y, 4p_z)$ que presentaría un Mn^{II} con un entorno de coordinación octaédrico perfecto. Además, aparecen dos señales en el *preborde* a 6540.0 y 6541.0 eV en los compuestos **29**, **29'** y **29''**, mientras que el espectro del $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ presenta una sola bien definida a 6540.4 eV, que corresponde a las transiciones $1s \rightarrow 3d$. Resumiendo, con los datos

obtenidos podemos concluir que los átomos de Mn^{II} en **29**, **29'** y **29''** poseen un entorno de coordinación similar, octaédrico comprimido trigonalmente.

En el espectro EXAFS de la muestra **29'** donde se representa el módulo de la transformada de Fourier (TF) del borde K del cobre y el manganeso en función de la distancia, se observan tres picos ligeramente separados que corresponden a cada capa atómica de los ligandos oxamato que rodean a los iones metálicos (Figura III.51). Así pues, los ajustes de los datos experimentales realizados confirman lo anteriormente expuesto de forma cualitativa sobre el entorno de coordinación de los átomos metálicos en **29**, **29'** y **29''** (recuadro de la Figura III.51). De este modo, los átomos de cobre(II) en **29'** poseen un entorno de coordinación tetracoordinado, con cuatro distancias cortas $[\text{Cu-N/O} = 1.94 \text{ \AA}]$, mientras que los átomos de cobre(II) en **29** y **29''** presentan un entorno de coordinación hexacoordinado, con cuatro distancias cortas $[\text{Cu-N/O} = 1.96 \text{ (29) y } 1.97 \text{ \AA (29'')}]$ y dos distancias largas $[\text{Cu-Ow} = 2.36 \text{ (29) y } 2.38 \text{ \AA (29'')}]$ (Tabla III.6). Por otro lado, los átomos de Mn^{II} en los tres compuestos muestran un entorno de coordinación hexacoordinado, con seis distancias iguales $[\text{Mn-O} = 2.16 \text{ (29), } 2.15 \text{ (29')} \text{ y } 2.15 \text{ \AA (29'')}]$ (Tabla III.6). Con los datos obtenidos del estudio de absorción de rayos-X, llegamos a la conclusión que la fórmula del compuesto **29'** es $\text{Na}_4\{\text{Mn}_4[\text{Cu}_6(\text{mpba})_6]\}$. Además, resulta interesante destacar la gran concordancia obtenida en las distancias de enlace entre los valores calculados a partir de las medidas de absorción de rayos-X y los valores obtenidos a partir de la difracción de rayos-X en **29** $[\text{Cu-N} = 1.993(3) \text{ \AA}, \text{Cu-O} = 1.988(3) \text{ \AA}, \text{Cu-Ow} = 2.528(5) \text{ \AA} \text{ y } \text{Mn-O} = 2.173(3) \text{ \AA}]$.

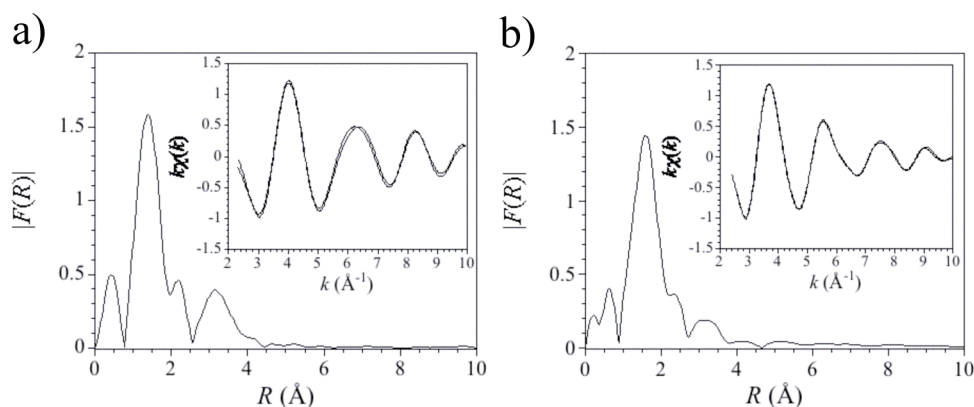


Figura III.51. (a) Espectro EXAFS del compuesto **29'** donde se representa para el borde K del cobre el módulo de la transformada de Fourier en el espacio k frente a la distancia. En el recuadro se muestra la comparación entre el espectro EXAFS experimental (trazo continuo) y el calculado (trazo continuo resaltado) para la primera y la segunda esfera de coordinación del ión metálico. (b) Espectro EXAFS del compuesto **29'** donde se representa para el borde K del manganeso el módulo de la transformada de Fourier en el espacio k frente a la distancia. En el recuadro se muestra la comparación entre el espectro EXAFS experimental (trazo continuo) y el calculado (trazo continuo resaltado) para la primera y la segunda esfera de coordinación del ión metálico.

Tabla III.6. Datos estructurales obtenidos del ajuste del espectro EXAFS en el borde K del cobre y del manganeso para **29**, **29'** y **29''**.

	N ^[a]	R [Å] ^[b]	σ [Å] ^[c]
Cu-N/O			
29	4	1.96	0.006
29'	4	1.94	0.007
29''	4	1.97	0.007
Cu-Ow			
29	2	2.36	0.05
29'			
29''	2	2.38	0.01
Mn-O			
29	6	2.16	0.01
29'	6	2.15	0.01
29''	6	2.15	0.01

[a] Número de átomos, el cual ha sido fijado para el ajuste. [b] Distancia entre el metal y el átomo que absorbe. [c] Coeficiente de Debye-Waller.

III.B.4. Propiedades de Adsorción de gases.

Con la intención de caracterizar las propiedades texturales de algunos de los polímeros de coordinación anteriormente descritos y confirmar la porosidad de los mismos, se llevaron a cabo experimentos de adsorción de CO₂ a 273 K a baja y/o alta presión. Además, aquellos compuestos que presentaron buenas propiedades de adsorción de CO₂, se midieron las propiedades de adsorción de CH₄ a 273 K a baja y/o alta presión en función de las mismas razones anteriormente expuestas (Figuras III.52 y II.53). Finalmente, con el fin de profundizar sobre el conocimiento de las propiedades porosas de estos compuestos se midieron las isothermas de adsorción de vapores de H₂O y CH₃OH a temperatura ambiente.

Así pues, al medir las propiedades de adsorción de CO₂ del compuesto **29** no se observó adsorción alguna, incluso al someterlo a altas presiones de gas (Figura III.52). El hecho de que **29** no muestre adsorción de CO₂ – que tiene un radio cinético más pequeño que otros gases como N₂ o CH₄ y da lugar a interacciones más fuertes – hizo innecesario pruebas adicionales con otros gases. Sin embargo, el compuesto **29** si presenta una adsorción muy importante de moléculas de agua como se podía presuponer de los estudios sobre este compuesto descritos con anterioridad. Este hecho, se observa en las representación gráfica de V_{ad} frente a P/P_0 (siendo V_{ad} el volumen de gas adsorbido por gramo de muestra y P/P_0 la presión relativa de gas inyectado (P_0 = presión de saturación del gas a la temperatura a la cual se realiza el experimento) la isoterma de adsorción es

reversible en ambos casos, demostrándose una vez más la robustez del sistema al proceso de solvatación/desolvatación (Figuras III.52b y III.52c), además resulta importante destacar que para ambos vapores la desorción presenta histéresis.

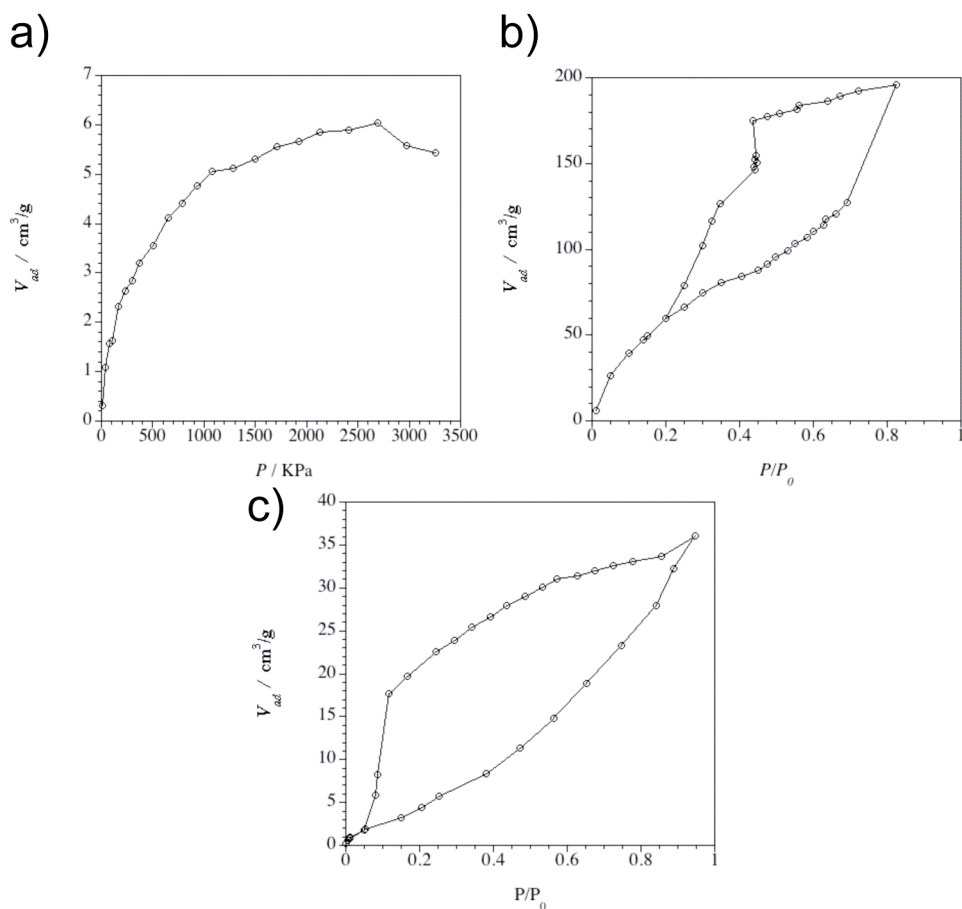


Figura III.52. (a), (b) y (c) Isothermas de adsorción para el compuesto **29** de CO_2 , H_2O y CH_3OH , respectivamente.

Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta los procesos reversibles (ópticos y mecánicos) que tienen lugar en este compuesto (ver estudios de difracción y absorción de rayos-X). Estos estudios sugieren un colapso de la estructura acompañando al proceso de deshidratación que tiene lugar conforme se sacan los cristales de la disolución. Ello explica la ausencia de propiedades de adsorción de gases de este compuesto. Sin embargo, sí es muy sensible a las moléculas de H_2O , pues estas contribuyen a reconstruir la estructura conforme se vuelve a rehidratar. En la actualidad se están llevando a cabo cálculos de dinámica molecular que confirmen este punto (ver Apéndice B).

Por el contrario, los compuestos **32**, **33** y **34** si muestran una adsorción considerable de CO₂ a bajas presiones (hasta 1 atmósfera de presión) a 273 K (Figuras III.53, III.54 y III.55). Por ello, se llevaron a cabo estudios adicionales de las propiedades de adsorción para **33** y **34**. Así, por el momento se han llevado a cabo medidas de adsorción de CO₂ y CH₄ a altas presiones a 273 K, así como medidas de adsorción de vapores de metanol a temperatura ambiente en **33** y **34**. En un futuro están previstas las mismas medidas sobre **32** y las medidas de adsorción de vapores de agua sobre todos ellos.

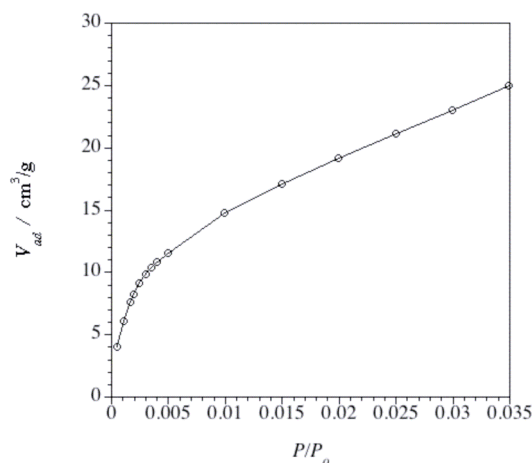


Figura III.53. Isotherma de adsorción de CO₂ para el compuesto **32**.

Como se observa en la representación gráfica de V_{ad} frente a P/P_0 para la adsorción de CO₂ y CH₄ a altas presiones ($T = 273 \text{ K}$) (Figuras III.54 y III.55), la cantidad de CO₂ adsorbido en ambos compuestos es muy superior a la de CH₄, si bien la diferencia entre ambos no es tan acusada como en los polímeros de coordinación del capítulo anterior por ser el tamaño de los poros mayor y por tanto menos selectivos. Es interesante destacar la mayor pendiente observada a valores bajos de P/P_0 para estos dos compuestos (**33** y **34**) cuando se compara con los polímeros de coordinación porosos del capítulo anterior. Este hecho, sugiere una mayor interacción entre la especie adsorbida y la red, es decir, que existe un tamaño de poro mayor y por tanto una mayor facilidad para entrar las moléculas de gas en el polímero de coordinación. Por otro lado, en la representación gráfica de V_{ad} frente a P/P_0 (Figuras III.54 y III.55) para la adsorción de CH₃OH, se muestra como ambos compuestos presentan una importante adsorción de metanol, siendo el proceso de desorción reversible y con una histéresis acusada.

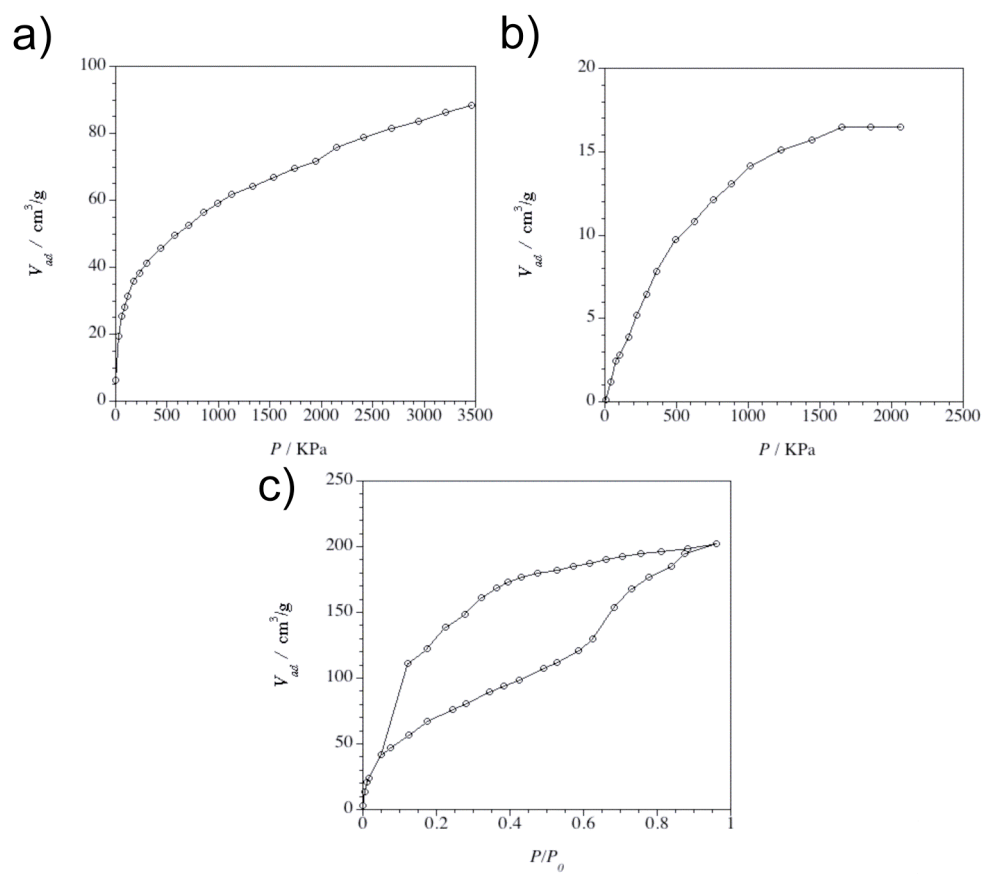


Figura III.54. (a), (b), (c) y (d) Isotermas de adsorción para el compuesto **33** de CO_2 , CH_4 y CH_3OH , respectivamente.

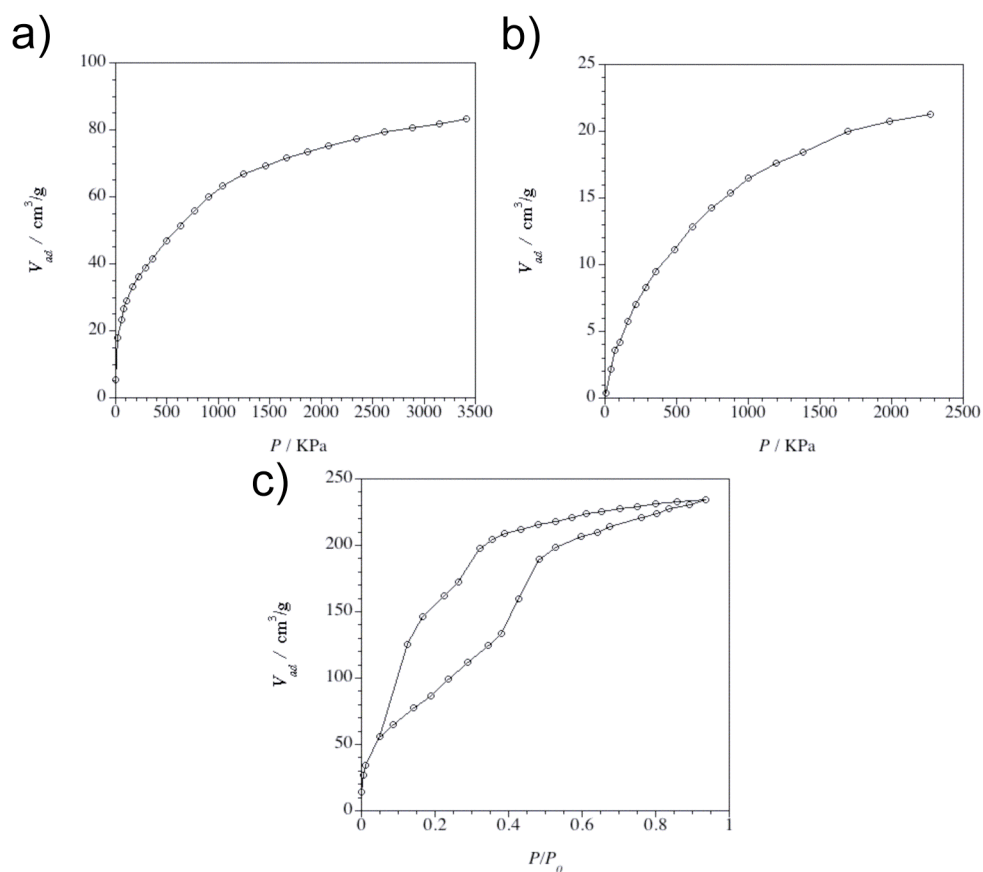


Figura III.55. (a), (b), (c) y (d) Isothermas de adsorción para el compuesto **34** de CO₂, CH₄ y CH₃OH, respectivamente.

Por último se llevaron a cabo las medidas de adsorción de gases para **36**. La Figura III.56 muestra la representación gráfica de V_{ad} frente a P/P_0 para CO₂ y CH₄ a bajas presiones y 273 K. En ella no se observa adsorción de CH₄ pero si es significativa la adsorción de CO₂. Se puede decir que este compuesto adsorbe selectivamente CO₂ frente a CH₄, si bien la cantidad de gas adsorbido no es tan grande como en otros compuestos existentes, es suficiente, a priori, para poder pensar en aplicaciones como sensor utilizando para ello la naturaleza luminiscente del contracción que conforma la red cuando esta confinado. Además, como se observa en la Figura III.56 este compuesto también presenta interesantes propiedades de adsorción de vapores de agua y metanol, siendo en ambos casos el proceso de desorción reversible y con una histéresis acusada.

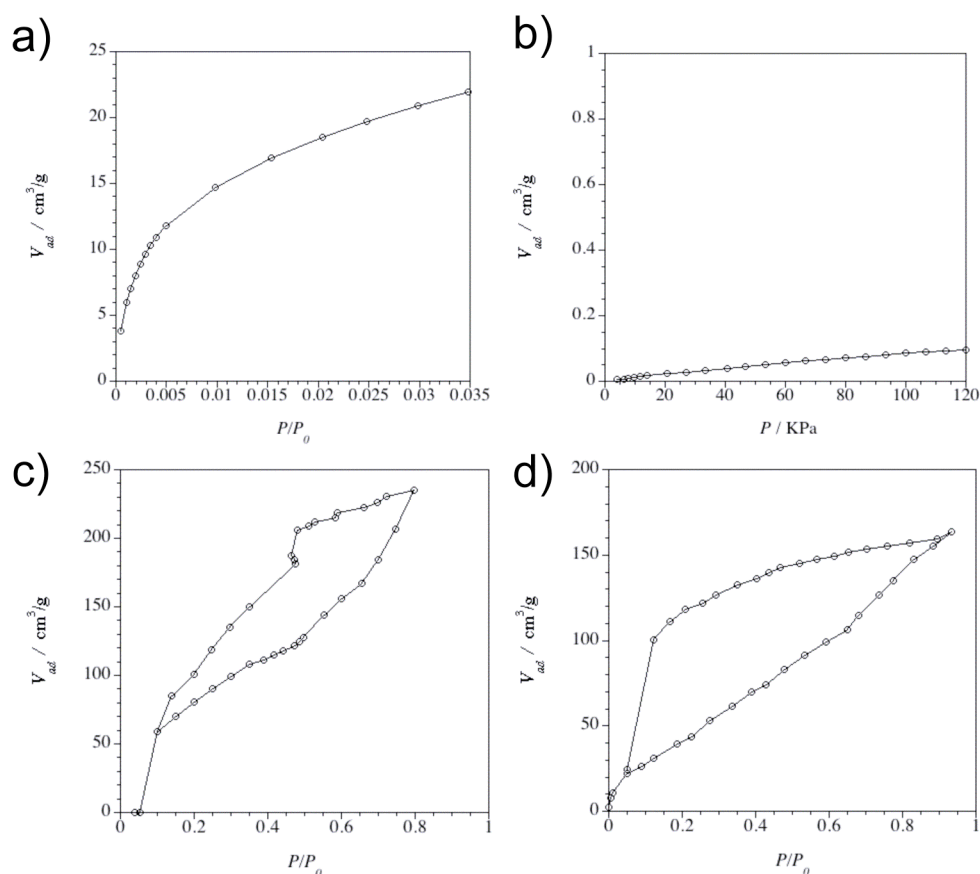


Figura III.56. (a), (b), (c) y (d) Isotermas de adsorción para el compuesto **36** de CO₂, CH₄, H₂O y CH₃OH, respectivamente.

III.B.5. Propiedades Luminiscentes.

MV[Mn₂[Cu₃(mpba)₃(H₂O)₃]] · 20H₂O (36). Como es bien conocido, el MV²⁺ no presenta luminiscencia en disolución debido a la libre rotación de sus anillos piridinio. Sin embargo, Alvaro *et al.*^{107a} al encapsularlo en sólidos porosos (zeolitas)¹⁰⁷ observaron una emisión de luz a 330 nm, ya que en estas condiciones se impide la rotación de dichos anillos. Además, dichos autores, observaron una segunda banda de emisión. La primera banda se asignó a la emisión del MV²⁺ en una configuración plana cuando no interacciona con la red, mientras que la segunda fue atribuida a la interacción que se establecía entre un confórmero estrictamente no plano del MV²⁺ y los átomos de oxígeno de la zeolita que lo encapsulaba.

Teniendo en cuenta estos resultados previamente descritos, es lógico pensar que en **36** se reúnen los requisitos para mostrar posibles aplicaciones como sensor luminiscente, no sólo por la presencia de los cationes MV²⁺, sino también por la

gran selectividad mostrada para la adsorción de moléculas pequeñas. Por ello, se llevó a cabo un estudio de las propiedades luminiscentes del mismo.

En la representación del espectro de absorción del compuesto **36** dispersado (en suspensión) en tolueno (Figura III.57), se observan dos bandas centradas a 244 y 400 nm. Así, mientras que la banda de absorción a 400 nm es atribuida a la excitación de los centros metálicos del PCP, la banda de absorción a 244 nm se asigna a la excitación del MV^{2+} . Sorprendentemente, al excitar la muestra a estas dos energías se observan dos emisiones de fluorescencia a diferentes longitudes de onda (Figura III.57). Así, la excitación directa del MV^{2+} origina una banda de emisión a 330 nm característica del MV^{2+} cuando se encuentra en una conformación plana. Por su parte, la excitación de los átomos metálicos del PCP da como resultado una banda de emisión centrada a 544 nm. Nuestra hipótesis sugiere que esta banda aparece como consecuencia de la interacción directa $Cu(II) \cdots MV^{2+}$, debido a que la excitación de los átomos de cobre(II) daría lugar a un banda de transferencia de carga metal-ligando y como consecuencia a la emisión de la especie $Cu(II) \cdots MV^{2+}$.

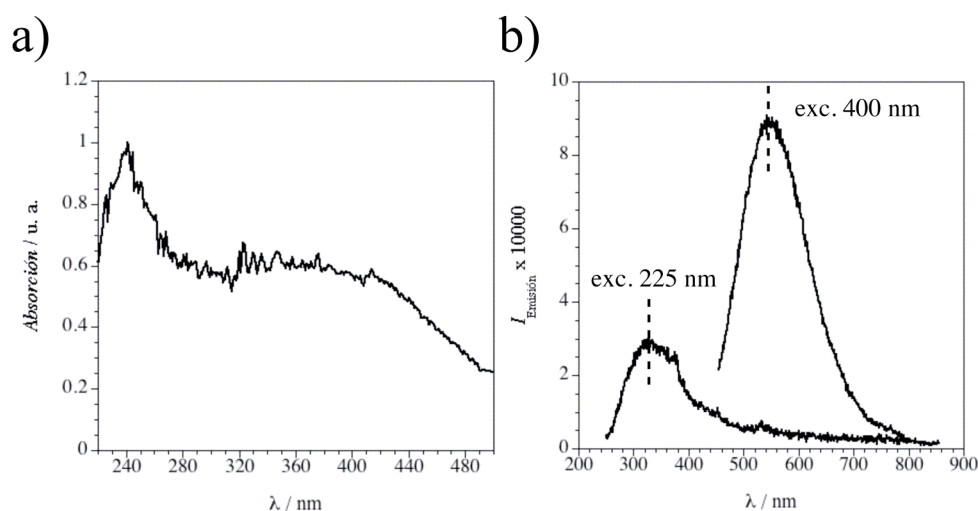


Figura III.57. (a) Representación gráfica del espectro de absorción de **36**. (b) Espectro de emisión de fluorescencia de **36** al excitarlo a 225 y 400 nm.

Al analizar la estructura cristalina de este PCP vimos que la distancia óptima entre el MV^{2+} y los átomos de cobre(II) es de aproximadamente 3.7 Å. Por tanto, no resulta ilógico pensar que la adsorción-desorción de diferentes solvatos podrían variar la distancia $Cu(II) \cdots MV^{2+}$ y como consecuencia la interacción entre los mismos se viese modificada, dando lugar a un espectro de emisión diferente. Además, a priori, también se podría pensar en la posibilidad de una modificación de las propiedades luminiscentes del PCP, mediante la interacción directa entre las moléculas adsorbidas y los átomos de $Cu(II)$ o los cationes MV^{2+} .

Con la intención de corroborar nuestras hipótesis, se registraron los espectros de emisión del compuesto **36** tras deshidratarlo y después de adsorber H_2O ($\text{H}_2\text{O}@\mathbf{36}$) y MeOH ($\text{MeOH}@\mathbf{36}$). Así, después de haber añadido una cantidad conocida de agua o metanol en una dispersión en tolueno del PCP **36** deshidratado, se registraron los espectros de emisión a diferentes tiempos y se analizó la cantidad de agua o metanol adsorbida mediante un espectrómetro de masas acoplado a un cromatógrafo de gases. Finalmente, también se midieron los rendimientos cuánticos de emisión de las diferentes especies (Figuras III.58 y III.59).

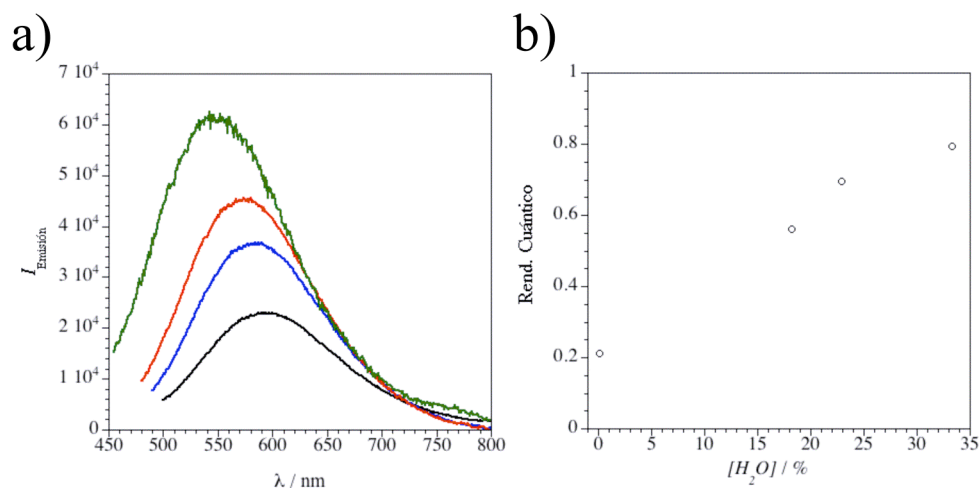


Figura III.58. (a) Espectro de emisión de fluorescencia de **36**, al excitarlo a 400 nm, a diferentes tiempos de exposición al agua ($t = 0, 5, 10$ y 20 min en trazo negro, azul, rojo y verde, respectivamente). (b) Representación gráfica del rendimiento cuántico frente al grado de hidratación.

De este modo, mientras que la emisión a 330 nm no presenta ningún cambio con la adsorción/desorción de pequeñas moléculas como agua o metanol, la segunda banda, para el compuesto deshidratado aparece a 586 nm y se va desplazando en el tiempo conforme avanza la rehidratación hasta alcanzar los 544 nm y aumentando su intensidad, lo cual se corresponde exactamente con la emisión observada en el compuesto inicial **36**. De igual modo, conforme adsorbe metanol, la emisión del compuesto también se desplaza hacia mayores energías, desde los 586 nm del compuesto deshidratado hasta alcanzar los 580 nm del compuesto con la máxima cantidad de MeOH que es capaz de adsorber.

Partiendo de los resultados obtenidos al utilizar agua y metanol como analitos, y conocedores de las propiedades de adsorción de gases de este compuesto. Se registraron los espectros de emisión del compuesto **36** deshidratado en atmósferas de CO_2 y CH_4 , respectivamente, así como en una mezcla de estos gases con la intención de observar si la adsorción de especies gaseosas modificaba de algún modo la emisión del PCP.

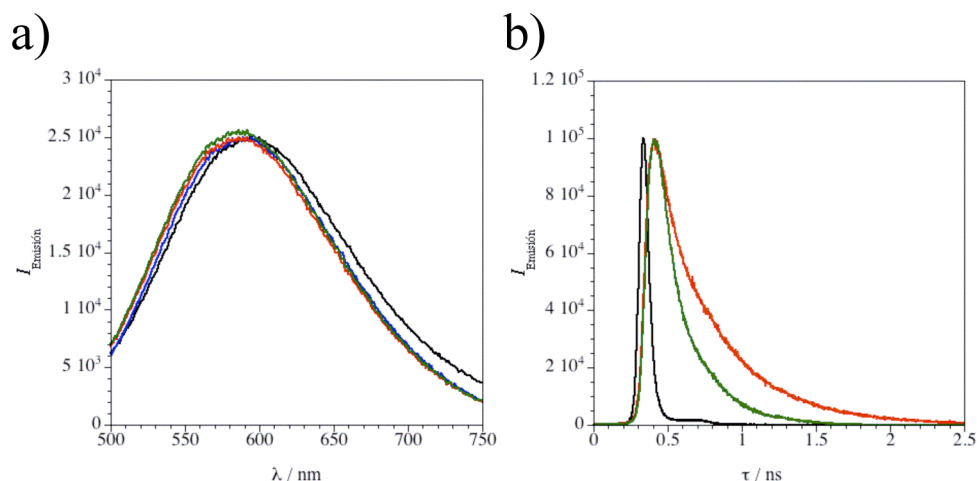


Figura III.59. (a) Espectro de emisión de fluorescencia de **36**, al excitarlo a 400 nm, a diferentes tiempos de exposición al metanol ($t = 0, 15, 30$ y 60 min en trazo negro, azul, rojo y verde, respectivamente). (b) Representación gráfica del tiempo de vida media de **36** deshidratado, $H_2O@36$ y $MeOH@36$. El patrón de referencia, el deshidratado, el $H_2O@36$ y el $MeOH@36$ se representan en trazo negro, azul, rojo y verde, respectivamente.

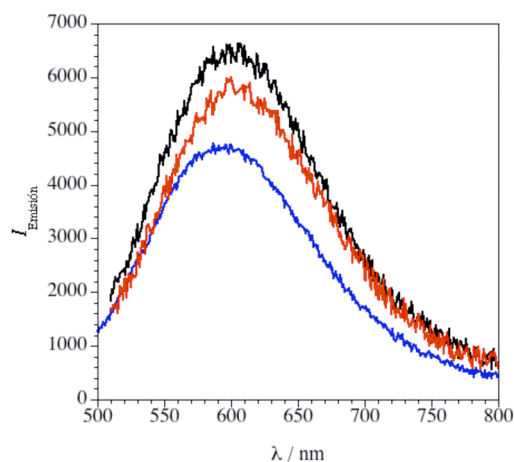


Figura III.60. Representación gráfica en la que se muestra el espectro de emisión de fluorescencia de **36**, al excitarlo a 400 nm, de los compuestos $CO_2@36$, $CH_4@36$ y $CO_2/CH_4@36$ en trazo negro, azul y rojo, respectivamente.

Al exponer el compuesto a una atmósfera de 1.5 bares de CH_4 puro no se observa cambio alguno en la fluorescencia, pues la banda aparece centrada a 586 nm como en el PCP deshidratado. Sin embargo, al someter el compuesto deshidratado a una atmósfera de 1.5 bares de CO_2 puro, como consecuencia de la adsorción por parte de la muestra de CO_2 (como se ha presentado en las propiedades de adsorción) se observa un desplazamiento de la banda hacia el rojo, acompañado de un aumento de la intensidad. Del mismo modo, cuando

realizamos las medidas de emisión del PCP deshidratado bajo un atmósfera de 1.5 bares de una mezcla equimolar de ambos gases, los resultados que se obtienen son idénticos a los obtenidos con CO₂ puro, corroborando la gran selectividad del compuesto **36** como sensor de CO₂, incluso en presencia de otros analitos (Figura III.60).

III.B.6. Propiedades Magnéticas.

$\text{Na}_4\{\text{Mn}_4[\text{Cu}_6(\text{mpba})_6(\text{H}_2\text{O})_{28}]\} \cdot 56.5\text{H}_2\text{O}$ (**29**). Las propiedades magnéticas observadas en las diferentes fases del compuesto $\text{Na}_4\{\text{Mn}_4[\text{Cu}_6(\text{mpba})_6(\text{H}_2\text{O})_x]\} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**29**; $x = 28$, $y = 56.5$) y (**29'**; $x = 0$, $y = 0$) revelan un comportamiento magnético diferente dependiendo del grado de hidratación. Así, **29** presenta un comportamiento magnético típico de las así llamadas “esponjas magnéticas” con un drástico cambio reversible en las propiedades magnéticas acompañando los procesos de hidratación/deshidratación.¹⁰⁰ La representación gráfica de $\chi_{\text{M}}T$ frente a T para estos PCPs (siendo χ_{M} la susceptibilidad magnética por unidad $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_6$ y T la temperatura) se muestra en la Figura III.61. Los valores de $\chi_{\text{M}}T$ a temperatura ambiente varían en el intervalo 16.50–18.75 cm³ mol⁻¹ K, siendo más bajos de lo esperado para la suma de las contribuciones de seis átomos de Cu^{II} cuadrados ($\chi_{\text{M}}T = 0.40$ cm³ mol⁻¹ K para $S_{\text{Cu}} = 1/2$ con $g = 2.10$) y cuatro átomos de Mn^{II} ($\chi_{\text{M}}T = 4.37$ cm³ mol⁻¹ K con $S_{\text{Mn}} = 5/2$ y $g = 2.00$) aislados magnéticamente (ec. 14).

Al enfriar, $\chi_{\text{M}}T$ para **29** y **29'** disminuye lentamente hasta presentar valores mínimos a 110 y 45 K, respectivamente. La presencia de este mínimo es característica de un compuesto ferrimagnético, el pequeño valor observado en el compuesto **29'** indica que el acoplamiento magnético antiferromagnético dentro del plano es más débil al deshidratar. Esto es debido a la variación que experimenta el cobre(II) en su entorno de coordinación de octaédrico distorsionado a cuadrado distorsionado. Al bajar más la temperatura, $\chi_{\text{M}}T$ aumenta rápidamente alcanzando valores de 4404 y 35 cm³ mol⁻¹ K ($H = 100$ G) a 18 y 3.25 K para **29** y **29'**, respectivamente.

La representación gráfica de M frente a H a 2.0 K para $\text{Na}_4\{\text{Mn}_4[\text{Cu}_6(\text{mpba})_6(\text{H}_2\text{O})_x]\} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**29**; $x = 28$, $y = 56.5$) y (**29'**; $x = 0$, $y = 0$) (siendo M la magnetización por unidad $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_6$ y H el campo magnético aplicado) se muestra en la Figura III.61. La curva de magnetización para **29** muestra una saturación rápida para campos relativamente bajos, lo que revela una correlación importante a lo largo del plano debido a la alineación antiparalela de los espines de Cu^{II} y Mn^{II}. Mientras que para **29'** no aparece saturación, si bien muestra una pequeña pendiente a campos relativamente bajos. Ésto está de acuerdo con la débil correlación a corto alcance dentro del plano, debido al débil acoplamiento antiferromagnético entre los espines de los iones Cu^{II} y Mn^{II} de espín alto a través del ligando puente oxamato. De hecho, el valor de la magnetización de saturación a 5.0 T, $M_{\text{S}} = 13.5$ (**29**) y 11.0 $N\beta$ (**29'**), se corresponde con el de un estado $S = 7$ ($M_{\text{S}} = 13.7$ MB, con $g_{\text{Mn}} = 2.0$ y $g_{\text{Cu}} = 2.1$) (ec. 15) resultante del acoplamiento antiferromagnético entre cuatro iones Mn^{II} ($S = 5/2$) y seis iones Cu^{II} ($S = 1/2$).

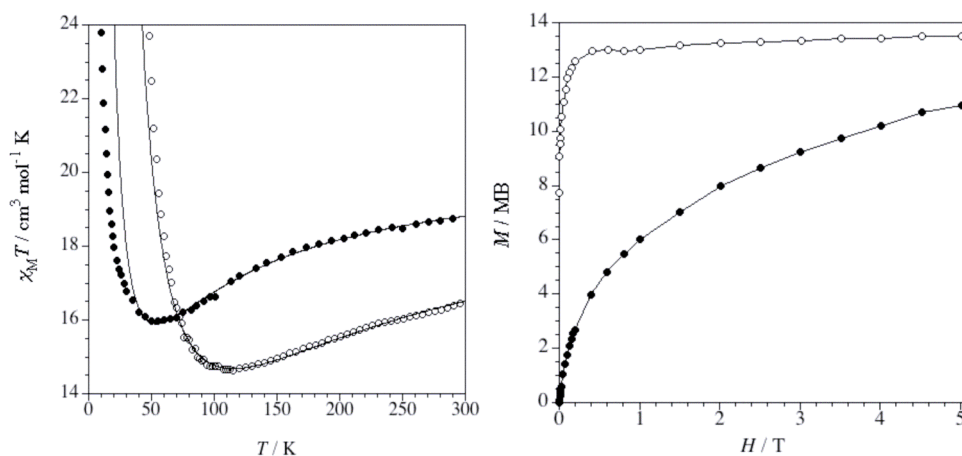


Figura III.61. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T (izquierda), donde el trazo continuo muestra el ajuste de los datos experimentales según el modelo descrito, y de M frente a H (derecha) de **29** (o) y **29'** (●).

Los datos de la susceptibilidad magnética de **29** y **29'** fueron analizados mediante cálculos de Monte Carlo Cuántico (QMC, del inglés “Quantum Monte Carlo”) usando un modelo para planos cobre(II)–manganeso(II) con canales cuadrados y octogonales similar al modelo desarrollado por Kahn *et al.*¹⁰⁸ para planos hexagonales cobre(II)–manganeso(II). La ley empírica usada para reproducir la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura se obtuvo minimizando el cociente entre los dos polinomios de la ecuación 25, siendo χ la susceptibilidad magnética por unidad $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_6$ y T_r la temperatura reducida expresada en función de la constante de acoplamiento magnético ($T_r = T/J$), y α la relación entre los factores de Landé de los átomos de Cu^{II} y Mn^{II} ($\alpha = g_{\text{Cu}}/g_{\text{Mn}}$), obteniéndose así de esta minimización los coeficientes polinomiales óptimos (Tabla III.7).

$$\chi T = g_{\text{Cu}}^2 \frac{\sum_{i=0}^5 B_i (1 + A_i \alpha^2) T_r^i}{\sum_{i=0}^5 C_i (1 + D_i \alpha^2) T_r^i} \quad (25)$$

Tabla III.7. Valores de los coeficientes polinomiales de la ecuación 25^[a y b].

i	A_i	B_i	C_i	D_i
0	4.606527	0.175909	−0.254037	4.191194
1	−5.815191	−0.099139	0.510269	15.105667
2	6.086387	−5.879800	1.095885	−15.321205
3	9.336949	9.266103	0.492820	7.856495
4	−10.029896	5.709988	−8.612490	−1.274303

El ajuste de los datos magnéticos de **29** y **29'**, mediante el modelo reproduce bastante bien el mínimo observado en la curva de $\chi_M T$ frente a T tal y como se observa en la Figura III.61. Las desviaciones entre los valores experimentales y teóricos a baja temperatura pueden ser debidas a efectos de saturación. Los valores de J obtenidos para cada uno de los compuestos (Tabla III.8) reflejan la mayor interacción existente dentro del plano en el compuesto **29** respecto a **29'**, como consecuencia del entorno de coordinación cuadrado distorsionado tetraédricamente en los átomos de cobre(II) de **29'**, lo cual a su vez también concuerda con los valores obtenidos de g_{Cu} cercanos a 2.0 para el mismo.

Tabla III.8. Valores obtenidos para el ajuste de los compuestos **29** y **29'**.

Complejo	ΔT_{ajuste}	$J^{[a]}$ [cm ⁻¹]	$g_{Cu}^{[b]}$	$g_{Mn}^{[b]}$
29	50–300	–31.08(23)	2.144(16)	1.9850(17)
29'	25–300	–13.35(25)	2.01(3)	2.035(4)

[a] Constante de acoplamiento magnético. [b] Factor de Landé.

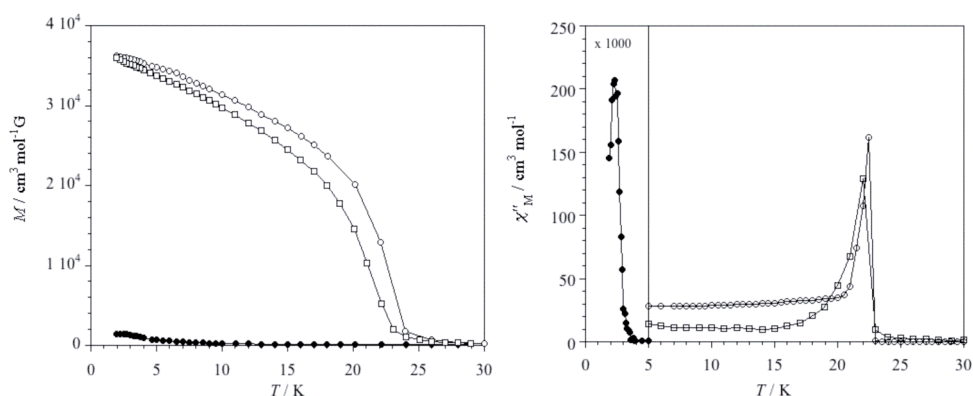


Figura II.62. Representación gráfica de M frente a T (izquierda) y de χ_M'' frente a T (derecha) de los compuestos **29** (○), **29'** (●) y **29''** (□).

En la representación gráfica de M frente a T para ambos PCPs (Figura III.62), al enfriar los compuestos bajo un campo aplicado de 100 G, se muestra un incremento bastante acusado de la magnetización por debajo de 25 (**29**) y 5.0 (**29'**) K, lo que sugiere el comienzo de una transición ferromagnética dando lugar a un orden tridimensional. Este hecho, además es consistente con la presencia de una interacción ferromagnética entre los planos como resultado del débil acoplamiento ferromagnético entre los iones Cu^{II} a través del doble puente de los ligandos *m*-fenilenodiamidato, que componen las entidades metalaciclofano dinucleares de cobre(II), que actúan a modo de pilares. Así, la presencia de un máximo marcado en la representación gráfica de χ_M'' frente a T confirma la presencia del orden magnético ferromagnético a largo alcance 3D, con una temperatura crítica de 22.5 y 2.3 K para **29** y **29'**, respectivamente (Figura III.62). Además, confirmando una vez

más la reversibilidad del proceso de deshidratación/hidratación en **29''**, se observa como se recupera este orden magnético tridimensional. Así pues, en la representación gráfica de M frente a T para **29''** la magnetización muestra un aumento abrupto por debajo de 25 K, así como un máximo marcado en la representación gráfica de χ_M'' frente a T con un temperatura de Curie de 22.0 K.

$(C_6)_4[Mn_4[Cu_6(mpba)_6(H_2O)_9]] \cdot 47H_2O$ (**30**), $(C_2)_4[Mn_4[Cu_6(mpba)_6(H_2O)_{12}]] \cdot 25H_2O$ (**31**) y $(Rad-3Me)_4[Mn_4[Cu_6(mpba)_6(H_2O)_{12}]] \cdot 26H_2O$ (**32**). La representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T para los PCPs $(A)_4[Mn_4[Cu_6(Me_x mpba)_6(H_2O)_n]] \cdot mH_2O$ (**30**, **31** y **32**) (siendo χ_M la susceptibilidad magnética por unidad $Mn^{II}_4Cu^{II}_6$ para **30** y **31** y $(Rad-3Me)_4Mn^{II}_4Cu^{II}_6$ para **32** y T la temperatura) se muestra en la Figura III.63. Las propiedades magnéticas son similares a las observadas para **29** (isoestructurales). Así, los valores de $\chi_M T$ a temperatura ambiente presentan valores de 16.84 (**30**), 17.43 (**31**) y 18.12 $cm^3 mol^{-1} K$ (**32**), y son menores de lo esperado para la suma de las contribuciones de seis átomos de Cu^{II} cuadrados ($\chi_M T = 0.40 cm^3 mol^{-1} K$ para $S_{Cu} = 1/2$ con $g = 2.10$) y cuatro átomos de Mn^{II} ($\chi_M T = 4.37 cm^3 mol^{-1} K$ con $S_{Mn} = 5/2$ y $g = 2.00$) aislados magnéticamente (ec. 14) para **30** y **31**, así como, menores de lo esperado para la suma de las contribuciones de seis átomos de Cu^{II} cuadrados, cuatro átomos de Mn^{II} y cuatro radicales ($\chi_M T = 0.37 cm^3 mol^{-1} K$ para $S_{Rad} = 1/2$ con $g = 2.00$) para **32**.

Del mismo modo, al enfriar, $\chi_M T$ disminuye para **30**, **31** y **32** presentando valores mínimos a 85, 95 y 100 K, respectivamente. La presencia de este mínimo es característica de un compuesto ferrimagnético. Al bajar más la temperatura, $\chi_M T$ aumenta rápidamente hasta alcanzar un máximo a 18, 18.5 y 19 K para **30**, **31** y **32**, respectivamente alcanzándose valores de 2403, 2823 y 3969 $cm^3 mol^{-1} K$ ($H = 100 G$) para **30**, **31** y **32**, respectivamente.

La representación gráfica de M frente a H a 2.0 K para **30**, **31** y **32** (siendo M la magnetización por unidad $Mn^{II}_4Cu^{II}_6$ y H el campo magnético aplicado) se muestra en la Figura III.63. Los valores de la magnetización de saturación a 5.0 T es $M_S = 7.9$ (**30**) y $11.2 N\beta$ (**31**) los cuales son también un poco más bajos de lo esperado para un estado $S = 7$ ($M_S = 13.7 N\beta$, con $g_{Mn} = 2.0$ y $g_{Cu} = 2.1$) (ec. 15), resultante del acoplamiento ferromagnético a través del doble puente *m*-fenileno entre dos pares de unidades Cu_3Mn_2 , acopladas entre ellas antiferromagnéticamente a través del ligando oxamato. Por su parte, para **32** el valor de la magnetización de saturación a 5.0 T, $M_S = 14.3 N\beta$, es un poco más alto de lo esperado debido a la presencia de radicales sin acoplarse antiferromagnéticamente.

En la representación gráfica de M frente a T para los PCPs **30**, **31** y **32** (Figura III.64), al enfriar los compuestos bajo un campo aplicado de 100 G, se muestra un incremento bastante acusado de la magnetización por debajo de 24 K para todos ellos, lo que sugiere el comienzo de una transición ferromagnética dando lugar a un orden tridimensional. Este orden magnético 3D se confirma al observar la representación gráfica de χ_M'' frente a T , donde χ_M'' comienza a ser diferente de cero por debajo de 23.5 K (**30** y **31**), y 25 K (**32**), alcanzándose un máximo de χ_M'' a 22.5 K (**30** y **31**), que no depende de la frecuencia del campo oscilante aplicado, mientras que en **32** se observa una saturación.

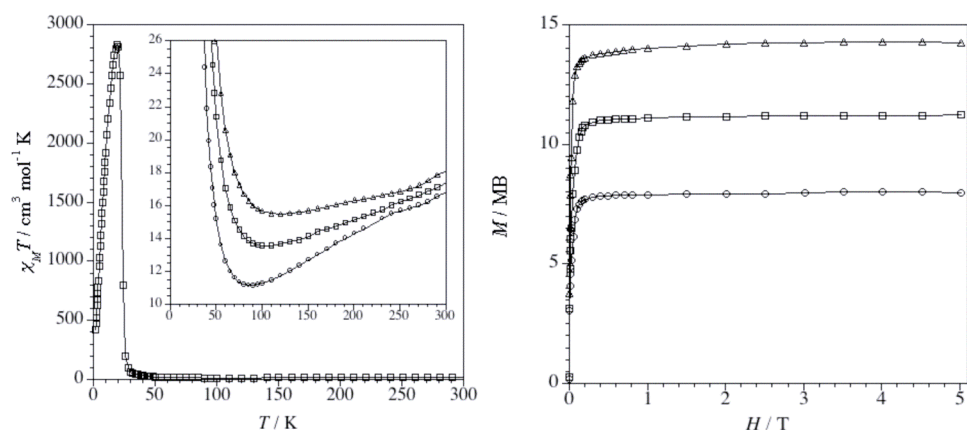


Figura III.63. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T (izquierda) y de M frente a H (derecha) de **30** (\circ), **31** (\square) y **32** (Δ).

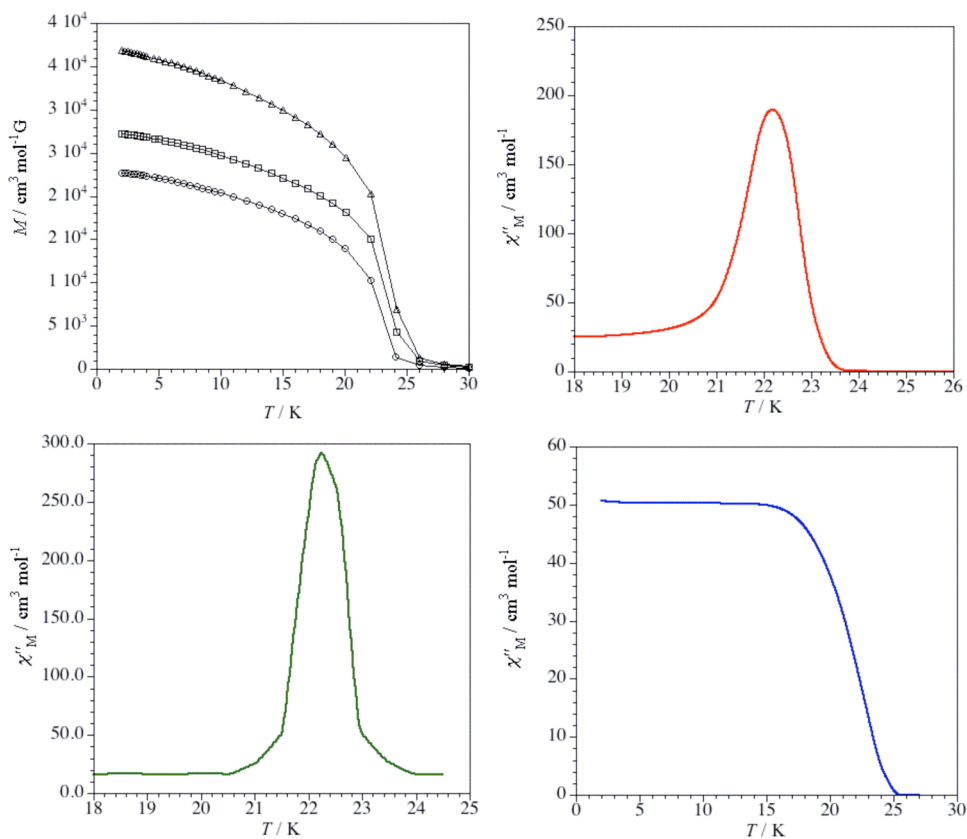


Figura III.64. Representación gráfica de M frente a T y de χ_M'' frente a T de los compuestos **30** (\circ), **31** (\square) y **32** (Δ) en trazo rojo, verde y azul, respectivamente.

(*Rad-4Me*)₄[*Mn*₄[*Cu*₆(*mpba*)₆(*H*₂*O*)₆]] · 50*H*₂*O* (**33**). Las propiedades magnéticas de **33** fueron estudiadas, así como la influencia de la adsorción de pequeñas

moléculas en el comportamiento magnético del mismo. La representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T para **33** (siendo χ_M la susceptibilidad magnética por unidad $(\text{Rad-4Me})_4\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_6$ y T la temperatura) se muestra en la Figura III.65. El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente $17.86 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, es más bajo de lo esperado para la suma de las contribuciones de seis átomos de Cu^{II} cuadrados ($\chi_M T = 0.40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para $S_{\text{Cu}} = 1/2$ con $g = 2.10$), cuatro átomos de Mn^{II} ($\chi_M T = 4.37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ con $S_{\text{Mn}} = 5/2$ y $g = 2.00$) y cuatro moléculas radicalarias ($\chi_M T = 0.37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para $S_{\text{Rad}} = 1/2$ con $g = 2.00$) aisladas magnéticamente (ec. 14).

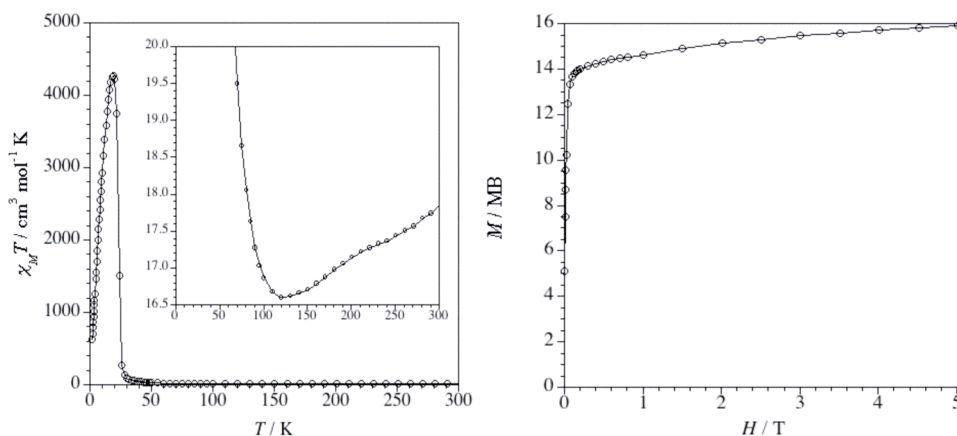


Figura III.65. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T (izquierda) y de M frente a H (derecha) de **33**.

Al enfriar, $\chi_M T$ en **33** disminuye presentando un valor mínimo a 120 K. La presencia de este mínimo es característica de un compuesto ferrimagnético bidimensional, y aparece como consecuencia de la interacción antiferromagnética dentro del plano entre los iones Cu^{II} y Mn^{II} a través de los ligandos oxamato, como ya se ha descrito anteriormente en otros compuestos bidimensionales cobre(II)-manganeso(II) a puente oxamato. Al bajar más la temperatura, $\chi_M T$ aumenta rápidamente alcanzando valores de $4271 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($H = 100 \text{ G}$) a 19 K. Cualitativamente, se observó el mismo comportamiento ferrimagnético para el compuesto **33** con diferentes adsorbatos.

Este comportamiento ferrimagnético, se confirmó en la representación gráfica de M frente a H a 2.0 K (siendo M la magnetización por unidad $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_6$ y H el campo magnético aplicado). La curva de magnetización para **33** muestra una saturación rápida para campos relativamente bajos, lo que revela una correlación importante a lo largo del plano debido a la alineación antiparalela de los espines de Cu^{II} y Mn^{II} . De este modo, se obtiene un valor de la magnetización de saturación a 5.0 T, $M_s = 15.9 \text{ N}\beta$, superior al esperado para un estado $S = 7$ ($M_s = 13.7 \text{ N}\beta$, con $g_{\text{Mn}} = 2.0$ y $g_{\text{Cu}} = 2.1$) (ec. 15), como consecuencia de la presencia de centros radicalarios sin acoplarse antiferromagnéticamente.

En la Figura III.66 se observa la representación gráfica de M frente a T al enfriar bajo un campo magnético aplicado de 100 G el compuesto **33**, el compuesto **33** deshidratado (@**33**) y el compuesto **33** tras ser deshidratado y sumergido en MeOH (MeOH@**33**) o expuesto a una atmósfera de CO_2 (CO_2 @**33**). Se observa una

transición de fase a un estado ferromagnético con una temperatura crítica relativamente elevada con los diferentes adsorbatos. Hay además, un aumento progresivo en la temperatura de orden magnético que sigue la tendencia @33 \approx CO₂@33 < MeOH@33 < 33 [$T_c = 14.5$ (CO₂@33), 20.0 (MeOH@33) y 22.5 K (33)]. Estos experimentos se repitieron varias veces con idénticos resultados, demostrando la reversibilidad y consistencia de los resultados, así como la rápida interconversión entre los diferentes adsorbatos que pasan siempre por la especie deshidratada.

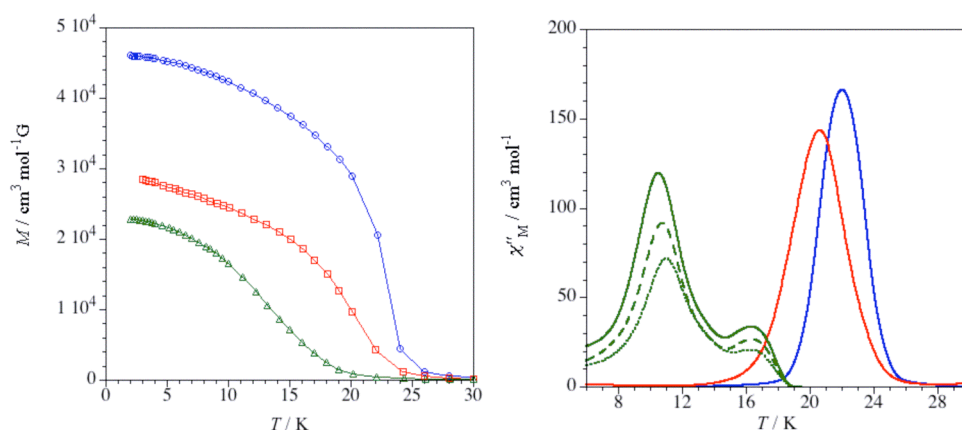


Figura III.66. Representación gráfica de M frente a T (izquierda) y de χ_M'' frente a T (derecha) de los compuestos 33, @33 y MeOH@33 en trazo azul, verde y rojo, respectivamente.

Este orden magnético 3D se confirma al observar la representación gráfica de χ_M'' frente a T , donde χ_M'' comienza a ser diferente de cero por debajo de 18 (@33), 18 (CO₂@33), 22 (MeOH@33) y 24 K (33), alcanzándose un máximo de χ_M'' a 20.6 (MeOH@33) y 21.9 K (33) cuya posición es independiente de la frecuencia (10–1400 Hz). Por su parte, el compuesto @33 presenta dos máximos de χ_M'' , siendo la posición de la primera señal a 16.4 K independiente de la frecuencia (10–1400 Hz) y correspondiente al orden magnético, mientras que la segunda muestra una variación de la temperatura del máximo (10.51–10.97 K) de χ_M'' con la frecuencia del campo oscilante (10–1400 Hz) que indica efectos de relajación magnética lenta característicos de un comportamiento de vidrio de espín ($\tau_0 = 3.96 \times 10^{-49}$ s y $E_a = 800.9$ cm⁻¹).

Na₄[Mn₄[Cu₆(Me₃mpba)₆(H₂O)₂₄]] · 39H₂O (34). Las propiedades magnéticas de 34 fueron estudiadas, así como la influencia de la adsorción de pequeñas moléculas en el comportamiento magnético del mismo. La representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T para 34 (siendo χ_M la susceptibilidad magnética por unidad Mn^{II}₄Cu^{II}₆ y T la temperatura) se muestra en las Figura III.67. El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente 17.45 cm³ mol⁻¹ K, es más bajo de lo esperado para la suma de las contribuciones de seis átomos de Cu^{II} cuadrados ($\chi_M T = 0.40$ cm³ mol⁻¹ K para $S_{Cu} = 1/2$ con $g = 2.10$) y cuatro átomos de Mn^{II} ($\chi_M T = 4.37$ cm³ mol⁻¹ K con $S_{Mn} = 5/2$ y $g = 2.00$) aislados magnéticamente (ec. 14).

Al enfriar, $\chi_M T$ en **34** disminuye presentando un valor mínimo a 101 K. La presencia de este mínimo es característica de un compuesto ferrimagnético bidimensional, y aparece como consecuencia de la interacción antiferromagnética dentro del plano entre los iones Cu^{II} y Mn^{II} a través de los ligandos oxamato, como ya se ha descrito anteriormente en otros compuestos bidimensionales cobre(II)-manganeso(II) a puente oxamato. Al bajar más la temperatura, $\chi_M T$ aumenta rápidamente alcanzando valores de $3865 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($H = 100 \text{ G}$) a 15 K. Cualitativamente, se observó el mismo comportamiento ferrimagnético para el compuesto **34** con diferentes adsorbatos.

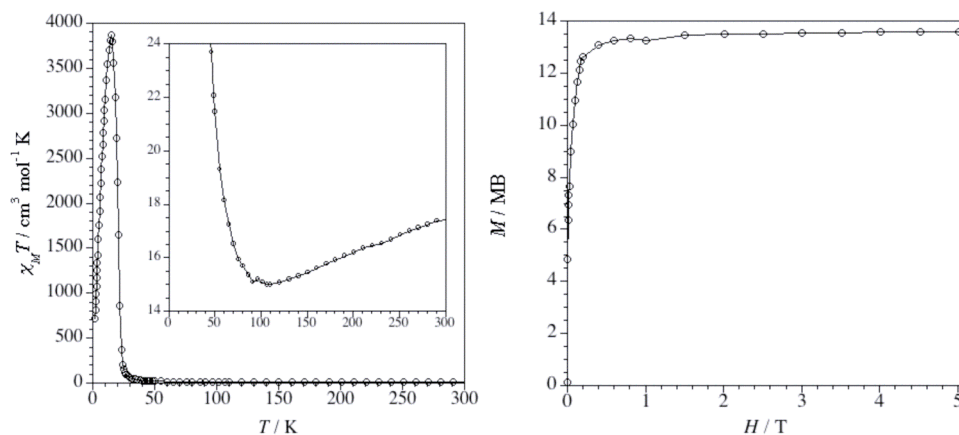


Figura III.67. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T (izquierda) y de M frente a H (derecha) de **34**.

Este comportamiento ferrimagnético, se confirmó al representar M frente a H a 2.0 K (siendo M la magnetización por unidad $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_6$ y H el campo magnético aplicado). La curva de magnetización para **34** muestra una saturación rápida para campos relativamente bajos, lo que revela una correlación importante a lo largo del plano debido a la alineación antiparalela de los espines de Cu^{II} y Mn^{II} . Así, se obtiene un valor de la magnetización de saturación a 5.0 T, $M_S = 13.6 N\beta$, que se corresponde con el esperado para un estado $S = 7$ ($M_S = 13.7 N\beta$, con $g_{\text{Mn}} = 2.0$ y $g_{\text{Cu}} = 2.1$) (ec. 15).

En la Figura III.68 se observa la representación gráfica de M frente a T al enfriar bajo un campo magnético aplicado de 100 G el compuesto **34**, el compuesto **34** deshidratado (@**34**) y el compuesto **34** deshidratado y sumergido en MeOH (MeOH@**34**) o expuesto a una atmósfera de CO_2 (CO_2 @**34**). Se observa una transición de fase a un estado ferromagnético con una temperatura crítica relativamente elevada para los diferentes adsorbatos, con un aumento progresivo en la temperatura de orden magnético que sigue la tendencia @**34** \approx CO_2 @**34** < MeOH@**34** < **34** [$T_c = 4.0$ (CO_2 @**34**), 7.5 (MeOH@**34**) y 20.5 K (**34**)]. Estos experimentos se repitieron varias veces con idénticos resultados, demostrando la reversibilidad y consistencia de los resultados, así como la rápida interconversión entre los diferentes adsorbatos que pasan siempre por la misma especie deshidratada.

El orden magnético 3D se confirma al representar gráficamente χ_M'' frente a T . χ_M'' comienza a ser diferente de cero por debajo de 3.5 (@34), 3.5 (CO₂@34), 9.5 (MeOH@34) y 24.5 K (34), alcanzándose un máximo de χ_M'' a 6.65 (MeOH@34) y 20.75 K (34) cuya posición es independiente de la frecuencia (10–1400 Hz).

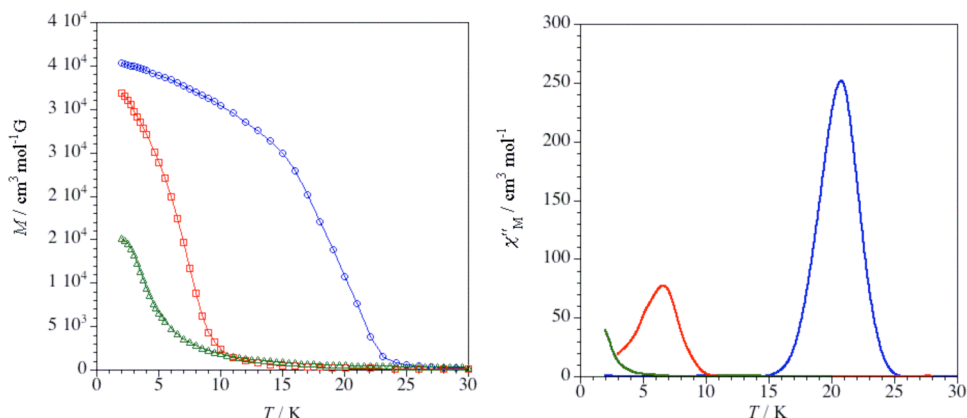


Figura III.68. Representación gráfica de M frente a T (izquierda) y de χ_M'' frente a T (derecha) de los compuestos 34, @34 y MeOH@34 en trazo azul, verde y rojo, respectivamente.

(Cs)₄[Mn₄[Cu₂(mpba)₂(oxalato)(H₂O)₂]₂] · H₂O (35). La representación gráfica (Figura III.69) de $\chi_M T$ frente a T (siendo χ_M la susceptibilidad magnética molar por unidad Cu₂Mn₂ (35) y T la temperatura) para 35 revela un comportamiento magnético totalmente diferente a los compuestos presentados en este capítulo de tesis. Ello se debe a la presencia de la interacción antiferromagnética de los iones manganeso(II) a través del puente oxalato, generado por la hidrólisis del ligando oxamato. El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente es $8.20 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, el cual es algo más bajo que el esperado para dos iones Cu^{II} cuadrados ($\chi_M T = 0.40 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ para $S_{\text{Cu}} = 1/2$ con $g = 2.10$) y dos de Mn^{II} octaédricos ($\chi_M T = 4.37 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ con $S_{\text{Mn}} = 5/2$ y $g = 2.00$) aislados magnéticamente (ec. 14).

Al enfriar, $\chi_M T$ disminuye presentando un mínimo inicial a 80 K correspondiente a la interacción antiferromagnética entre los iones cobre(II) y manganeso(II) a través del puente oxamato. Por debajo de este mínimo y bajo un campo magnético de 1 T hay un leve incremento en los valores de $\chi_M T$ ($\chi_M T = 7.53 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a $T = 30 \text{ K}$) disminuyendo bruscamente a más bajas temperaturas (círculos en la Figura III.69). Ello se debe a la cancelación de los espines de las cadenas provocado por el acoplamiento antiferromagnético del puente oxalato que las une. Sin embargo, bajo la presencia de un campo magnético de 100 G el máximo de $\chi_M T$ a 30 K toma la forma de una meseta con un posterior incremento de los valores de $\chi_M T$ y la consiguiente disminución de los mismos (triángulos en la Figura III.69). Ésta aparente anomalía a bajos campos puede atribuirse a un pequeño “canting” entre los espines acoplados antiferromagnéticamente. El pequeño momento magnético generado por este “spin-canting” se satura fácilmente en presencia de campos más altos, como es el caso de un campo de 1 T.

Por otro lado, la representación gráfica de M frente a H a 2.0 K (siendo M la magnetización por unidad $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_2$ y H el campo magnético aplicado) muestra el comportamiento típico de un compuesto antiferromagnético.

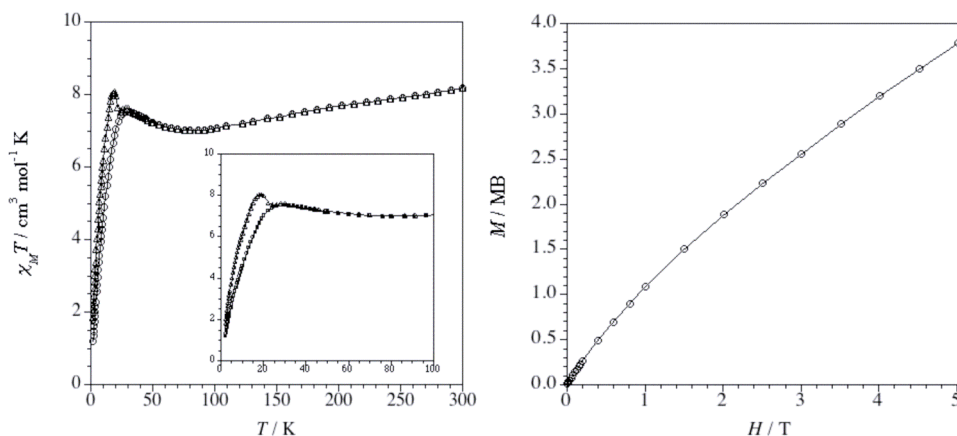


Figura III.69. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T (izquierda) y de M frente a H (derecha) de **35**.

$\text{MV}[\text{Mn}_2[\text{Cu}_3(\text{mpba})_3(\text{H}_2\text{O})_3]] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**36**). Se estudiaron las propiedades magnéticas de **36**, así como la influencia de la adsorción de pequeñas moléculas en el comportamiento magnético del mismo. La representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T para **36** (siendo χ_M la susceptibilidad magnética por unidad $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_3$ y T la temperatura) se muestra en la Figura III.70. El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente de $9.36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, es más bajo de lo esperado para la suma de las contribuciones de tres átomos de Cu^{II} cuadrados ($\chi_M T = 0.40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para $S_{\text{Cu}} = 1/2$ con $g = 2.10$) y dos átomos de Mn^{II} ($\chi_M T = 4.37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ con $S_{\text{Mn}} = 5/2$ y $g = 2.00$) aislados magnéticamente (ec. 14).

Al enfriar, $\chi_M T$ para **36** disminuye presentando un valor mínimo a 105 K. La presencia de este mínimo es característica de un compuesto ferrimagnético bidimensional, y aparece como consecuencia de la interacción antiferromagnética dentro del plano entre los iones Cu^{II} y Mn^{II} a través de los ligandos oxamato, como ya se ha descrito anteriormente en otros compuestos bidimensionales cobre(II)-manganeso(II) a puente oxamato. Al bajar más la temperatura, $\chi_M T$ aumenta rápidamente alcanzando valores de $671.69 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($H = 100 \text{ G}$) a 9.01 K. Cualitativamente, se observó el mismo comportamiento ferrimagnético para el compuesto **36** con diferentes adsorbatos.

Este comportamiento ferrimagnético, se confirmó en la representación gráfica de M frente a H a 2.0 K (siendo M la magnetización por unidad $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}_3$ y H el campo magnético aplicado). La curva de magnetización para **36** muestra una saturación rápida para campos relativamente bajos, lo que revela una correlación importante a lo largo del plano debido a la alineación antiparalela de los espines de Cu^{II} y Mn^{II} . Mientras que tanto para el compuesto **36** deshidratado (@**36**) como para el que adsorbe CO_2 (CO_2 @**36**) no aparece saturación, si bien muestran una pequeña pendiente a campos relativamente bajos. Finalmente, MeOH @**36** muestra un comportamiento intermedio entre los dos comportamientos anteriores,

alcanzando un 99% del valor máximo de la magnetización de saturación a un campo de 3 T. Correspondiéndose el valor de la magnetización de saturación a 5.0 T en todos los compuestos, $M_S = 6.80$ (**36**), 6.25 (@**36**) y 6.60 N β (MeOH@**36**), con el de un estado $S = 7/2$ ($M_S = 6.85$ MB, con $g_{Mn} = 2.0$ y $g_{Cu} = 2.1$) (ec. 15) resultante del acoplamiento antiferromagnético entre dos iones Mn^{II} ($S = 5/2$) y tres iones Cu^{II} ($S = 1/2$). Así pues, en conjunto se observa un aumento progresivo de la correlación magnética dentro del plano siguiendo la tendencia @**36** \approx CO₂@**36** < MeOH@**36** < **36** debido al pequeño acoplamiento antiferromagnético entre los átomos Mn^{II} y Cu^{II} a través del ligando oxamato.

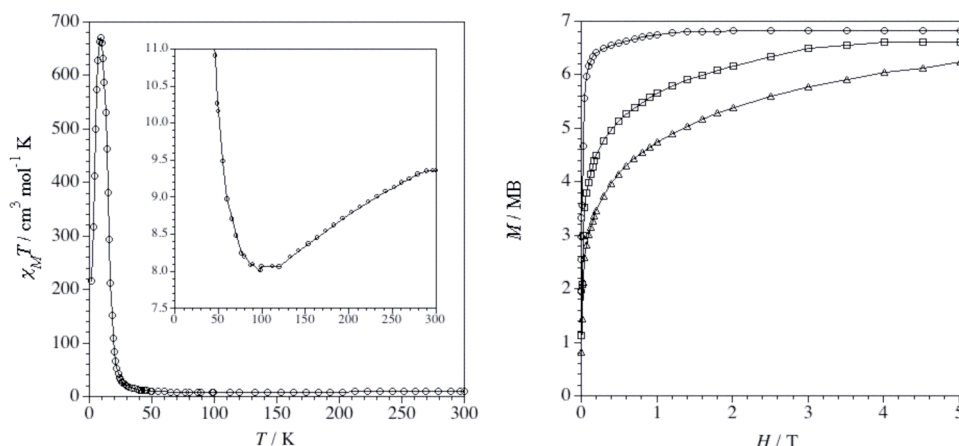


Figura III.70. Representación gráfica de $\chi_M T$ frente a T (izquierda) para **36** y de M frente a H (derecha) de los compuestos **36** (○), @**36** (Δ) y MeOH@**36** (□).

En la representación gráfica de M frente a T para @**36** (Figura III.71), al enfriar con un campo magnético aplicado de 100 G, se observa una transición de fase desde un estado paramagnético a uno ferromagnético a una temperatura crítica relativamente baja $T_C = 2.0$ K. De igual modo que en el compuesto @**36**, se observa un orden magnético tridimensional con los diferentes adsorbatos, con un aumento progresivo en la temperatura de orden magnético que sigue la tendencia @**36** \approx CO₂@**36** < MeOH@**36** < **36** [$T_C = 2.0$ (CO₂@**36**), 5.0 (MeOH@**36**), 19 K (**36**)]. Estos experimentos se repitieron varias veces para confirmar la reversibilidad de estos procesos.

Este orden magnético 3D se confirma al observar la representación gráfica de χ_M'' frente a T , donde χ_M'' comienza a ser diferente de cero por debajo de 3 (@**36**), 3 (CO₂@**36**), 14 (MeOH@**36**) y 25 K (**36**), alcanzándose un máximo de χ_M'' a 5 (MeOH@**36**) y 19 K (**36**) cuya posición es independiente de la frecuencia (10–1400 Hz).

El hecho de que las propiedades magnéticas del compuesto CO₂@**36** no difieran de las de @**36**, indica que las moléculas de CO₂ adsorbido no interactúan lo suficiente con la red magnética, como para producir un cambio de las mismas. Sin embargo, el cambio observado en las propiedades magnéticas al sumergir los cristales deshidratados (@**36**) en agua (**36**) o en metanol (MeOH@**36**) estaría

relacionado con la interacción de estas moléculas pequeñas con los iones cobre(II), como ya se ha explicado anteriormente.

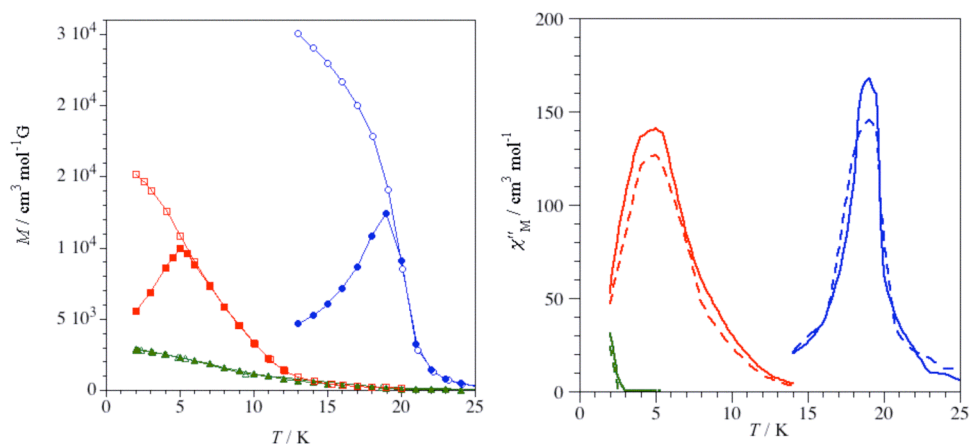


Figura III.71. Representación gráfica de M frente a T (izquierda) y de χ_M'' frente a T (derecha) de los compuestos **36**, **@36** y **MeOH@36** en trazo azul, verde y rojo, respectivamente.

III.B.7. Conclusiones.

En este capítulo se presenta una nueva familia de imanes porosos multifuncionales de alta dimensionalidad con ligandos oxamato. Para ello, se ha utilizado la estrategia del complejo como ligando en la que una serie de precursores dinucleares de cobre(II) $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^{4+}$ [$\text{L} = \text{Me}_x\text{mpba}$, $x = 0$ ó 3] actúan como ligandos tetrakis(didentados) frente a los iones manganeso(II), y donde la nueva funcionalidad es incorporada en el contracción orgánico.

Asimismo, se ha estudiado el efecto del contracción y del ligando orgánico que constituye el complejo dinuclear de cobre(II) en la arquitectura finalmente formada. Al comparar los compuestos **29** y **34** se observa que el ligando Me_3mpba da lugar a estructuras más regulares que el mpba . Además, **34** presenta poros mucho más accesibles a las moléculas de adsorbato - como se ha confirmado en las medidas de adsorción -. Ello es debido a: (i) el mayor tamaño de los poros que facilita el acceso de las moléculas a adsorber, y (ii) la orientación de los anillos aromáticos hacia fuera de los canales de mayor tamaño, lo que permite a estas moléculas acceder más fácilmente a los iones Cu(II) e interaccionar con éstos. Por otro lado, al utilizar el complejo dinuclear de cobre(II) $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4+}$ con diferentes contracciones distintos del Na^+ no se ha observado cambio alguno en la topología finalmente obtenida para **29**, **30**, **31** y **32**. Finalmente, para **33** y **36** (como consecuencia del mayor tamaño de los contracciones utilizados) si se obtienen estructuras y topologías diferentes. El hecho que en **36** el contracción sea dicationico y simétrico, ejerce algún tipo de efecto “plantilla” dando lugar a una estructura bidimensional apilada en lugar de la tridimensional observada en los otros compuestos.

Además, se han estudiado las propiedades magnéticas de los imanes porosos obtenidos en este apartado, observándose en **29**, **33**, **34** y **36** cambios reversibles en las mismas en función del disolvente. Así, **29** mostraba cambios en la temperatura de orden en función del grado de hidratación, mostrándose altamente selectivo (únicamente adsorbe agua). Por su parte, **33**, **34** y **36** presentan el mismo fenómeno que **29**, y además son capaces de adsorber gases (CO_2 y CH_4) y disolventes (metanol). Además, la adsorción de MeOH provoca un cambio en la temperatura de orden de estos compuestos del mismo modo que lo hace el agua.

De las nuevas funcionalidades incorporadas en los PCPs obtenidos, por el momento se han caracterizado las propiedades luminiscentes del compuesto **36**. Este compuesto, además de presentar una adsorción selectiva de moléculas pequeñas como agua, metanol y CO_2 , muestra cambios reversibles en la longitud de onda de emisión y la intensidad de fluorescencia en función de la naturaleza del adsorbato así como del grado de solvatación, lo que sin duda le ofrece interesantes perspectivas como sensor.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Técnicas preparativas.

Todos los productos químicos utilizados eran de alto grado de calidad, y fueron comprados de casas comerciales y usados tal y como se recibieron. Los espectros RMN de ^1H y ^{13}C fueron realizados a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker AC 300 (300.1 MHz), usando $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ como disolvente y como patrón interno (δ 2.50). Los desplazamientos químicos aparecen en δ (ppm) frente al TMS. Los espectros Infrarrojos se realizaron con un espectrofotómetro FTIR Nicolet 5700 utilizando KBr. Los análisis elementales (C, H, N y S) fueron realizados por el servicio de Microanálisis de la Universidad Complutense de Madrid.

Síntesis de Ligandos.

Ioduro de 4-[4-(dimetilamino)- α -estiril]-1-etanolpiridinio (C_1I). Primeramente se obtuvo el ioduro de 1-etanol-4-metilpiridinio, mediante la reacción a reflujo durante 6 horas de la cantidad estequiométrica de 2-iodoetanol (7.9 mL, 100 mmol) a una disolución de 4-picolina (9.9 mL, 100 mmol) en 100 mL de THF. La disolución amarilla resultante se mantuvo a reflujo durante 6 horas, y a continuación se dejó reposar en nevera. Observándose transcurridas unas horas, la aparición de un aceite naranja, el cual una vez separado de la disolución de THF mediante decantación, fue secado varias veces con éter dietílico (9.13 g, Rendimiento 69 %).

RMN ^1H ($\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$) δ 2.42 (s, 3H, CH_3), 3.68 (dt, 2H, CH_2O), 4.12 (t, 2H, CH_2), 5.28 (t, 1H, OH), 7.08 (d, 2H; H-3 y H-4 de $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8.32 (d, 2H; H-2 y H-5 de $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)

Seguidamente, tuvo lugar el segundo paso que dio lugar a la obtención del catión C_1 en forma de sal de ioduro, con la reacción del compuesto obtenido en la primera etapa de la síntesis (6.13 g, 23 mmol) con la cantidad estequiométrica de 4-(dimetilamino)benzaldehído (3.52 g, 23 mmol) en 20 mL de EtOH a reflujo durante 24 horas en presencia de una cantidad catalítica de piperidina. Transcurrido este tiempo, el sólido rojo obtenido fue filtrado y lavado abundantemente con EtOH frío y éter dietílico. Seguidamente para eliminar posibles impurezas fue recrystalizado con EtOH absoluto y secado a vacío (7.31 g, Rendimiento 80 %).

Análisis calculados para $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OI}$ (395.9): C, 51.53; H, 5.30; N, 7.07. Experimental: C, 51.12; H, 5.40; N, 7.12; RMN ^1H ($\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$) δ 3.04 (s, 6H, 2CH_3), 3.82 (dt, 2H, CH_2O), 4.48 (t, 2H, CH_2), 5.20 (t, 1H, OH), 6.78 (d, 2H, $(\text{CH})_2$), 7.20 (d, 2H; H-3 y H-4 de $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.62 (d, 2H; H-2' y H-6' de C_6H_4), 8.08 (d, 2H; H-3' y H-5' de C_6H_4), 8.68 (d, 2H; H-2 y H-5 de $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$); IR (KBr) 3221 (OH), 3081, 2997 y 2921 (CH), 1586 (CN) cm^{-1} .

Ioduro de (R)-(+)-N,N',N''-trimetil-1-feniletilamonio (C_8I). Se disolvió (R)-(+)-1-feniletilamina (4.1 mL, 32 mmol) en 60 mL de MeOH en un matraz de fondo redondo de 250 mL. A continuación, se adicionó bicarbonato sódico (10.92 g, 130 mmol) y seguidamente iodometano (38.0 mL, 130 mmol) de golpe, bajo vigorosa agitación. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 10 h. Después se evaporó a sequedad la disolución amarilla resultante, obteniéndose un abundante sólido blanco que fue recuperado con CH_2Cl_2 , seguidamente se concentró a sequedad y se secó a vacío (8.4 g, Rendimiento 88 %).

Análisis calculados para (R)- $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NI}$ (291): C, 45.38; H, 6.23; N, 4.81. Experimental: C, 45.32; H, 6.24; N, 4.82; RMN ^1H ($\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$) δ 1.70 (d, 3H, CH_3), 3.00 (s, 9H, 3CH_3), 4.85 (q, 1H, CH), 7.45 (m, 4H; H-1, H-2, H-3 y H-4 de C_6H_5), 7.65 (dd, 1H; H-5 de C_6H_5); IR (KBr) 3423 (OH), 3001 y 2940 (CH), 1475 (CN) cm^{-1} .

Ioduro de (S)-(+)-N,N',N''-trimetil-1-feniletilamonio (C_8I). Se disolvió (S)-(+)-1-feniletilamina (4.1 mL, 32 mmol) en 60 mL de MeOH en un matraz de fondo redondo de 250 mL. A continuación, se adicionó bicarbonato sódico (10.92 g, 130 mmol) y seguidamente iodometano (38.0 mL, 130 mmol) de golpe, bajo vigorosa agitación. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 10 h. Después se evaporó a sequedad la disolución amarilla resultante, obteniéndose un abundante sólido blanco que fue recuperado con CH_2Cl_2 , seguidamente se concentró a sequedad y se secó a vacío (8.2 g, Rendimiento 86 %).

Análisis calculados para (S)-C₁₁H₁₈NI (291): C, 45.38; H, 6.23; N, 4.81. Experimental: C, 45.30; H, 6.18; N, 4.78; RMN ¹H (C₂D₆SO) δ 1.70 (d, 3H, CH₃), 3.00 (s, 9H, 3CH₃), 4.85 (q, 1H, CH), 7.45 (m, 4H; H-1, H-2, H-3 y H-4 de C₆H₅), 7.65 (dd, 1H; H-5 de C₆H₅); IR (KBr) 3420 (OH), 3003 y 2940 (CH), 1476 (CN) cm⁻¹.

Ioduro de 1-etanol-4aminopiridina (C₂I). Se disolvió 4-aminopiridina (3.0 g, 32 mmol) en 250 mL de THF en un matraz de fondo redondo de 500 mL. A continuación, se adicionó 2-iodoetanol (25.0 mL, 32 mmol) de golpe, bajo vigorosa agitación. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 5 h y se dejó en nevera durante una noche. El sólido blanco obtenido fue filtrado y lavado con THF frío y se secó a vacío (8.5 g, Rendimiento 87 %).

Análisis calculados para C₇H₁₁N₂OI (266): C, 31.60; H, 4.17; N, 10.53. Experimental: C, 31.63; H, 4.18; N, 10.78; RMN ¹H (C₂D₆SO) δ 3.72 (dt, 2H, CH₂O), 4.22 (t, 2H, CH₂), 5.0 (s, 2H de NH₂), 5.10 (t, 1H de OH), 7.02 (d, 2H; H-3 y H-4 de C₅H₄N), 8.22 (d, 2H; H-2 y H-5 de C₅H₄N); IR (KBr) 3449 (OH), 3043, 2951 y 2912 (CH), 1650 (CN) cm⁻¹.

Ioduro de 2-(3-N-metilpiridinio)-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazo-1-oxil 3-N-oxido (Rad-3MeI) y Ioduro de 2-(4-N-metilpiridinio)-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazo-1-oxil 3-N-oxido (Rad-4MeI). Se disolvieron 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano (35 g, 0.2 mol) y NH₄Cl (20 g, 0.37 mol) en 400 mL de una mezcla agua/etanol. Seguidamente, se adicionó lentamente Zn en polvo (80 g, 1.22 mol), bajo vigorosa agitación a 0 ° C. Tras dos horas de reacción, se filtró la mezcla de reacción y sobre el filtrado se añadió x-piridinacarboxialdehído (x = 3 y 4) (26.3 mL, 0.22 mol) bajo vigorosa agitación. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 2 h. Después se filtró la y se lavó abundantemente con agua y se secó a vacío (32.8 g, Rendimiento 70 % y 34.3 g, Rendimiento 73 %).

Análisis calculados para 3-C₁₂H₁₈N₃O₂ (236): C, 60.99; H, 7.68; N, 17.78. Experimental: C, 60.95; H, 7.65; N, 17.70; RMN ¹H (C₂D₆SO) δ 1.03 (s, 6H, 2CH₃), 1.07 (s, 6H, 2CH₃), 4.51 (s, 4H de CH); IR (KBr) 3260 (OH) cm⁻¹.

Análisis calculados para 4-C₁₂H₁₈N₃O₂ (236): C, 60.99; H, 7.68; N, 17.78. Experimental: C, 60.90; H, 7.66; N, 17.77; RMN ¹H (C₂D₆SO) δ 1.02 (s, 6H, 2CH₃), 1.05 (s, 6H, 2CH₃), 4.53 (s, 4H de CH); IR (KBr) 3264 (OH) cm⁻¹.

A continuación se disolvió 1,3-dihidroxi-2-(x-piridil)-4,4,5,5-tetrametil-imidazolidinio (x = 3 y 4) (6.35 g, 26.8 mmol) en 150 mL CH₂Cl₂. Seguidamente, se adicionó gota a gota una suspensión de NaIO₄ (8.4 g, 39.3 mmol) en la mínima cantidad de agua, bajo vigorosa agitación a 0 ° C. La disolución azul intensa obtenida se agitó durante 20 minutos y se extrajo la fase orgánica, la cual se evaporó a sequedad, obteniéndose un abundante sólido azul que se lavó con éter dietílico y se secó a vacío (5.3 g, Rendimiento 80 % y 5.8 g, Rendimiento 87 %).

Análisis calculados para 3-C₁₂H₁₆N₃O₂I (361): C, 39.91; H, 4.47; N, 11.63. Experimental: C, 39.94; H, 4.45; N, 11.60.

Análisis calculados para 4-C₁₂H₁₆N₃O₂I (361): C, 39.91; H, 4.47; N, 11.63. Experimental: C, 39.86; H, 4.40; N, 11.56.

Posteriormente se disolvió 2-(x-piridina)-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazo-1-oxil 3-N-oxido (x = 3 y 4) (5 g, 2.14 mmol) en 60 mL de THF. A continuación, se adicionó iodometano (7 mL, 11.2 mmol) de golpe, bajo vigorosa agitación. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 3 h. Después se filtró obteniéndose un abundante sólido amarillo que se lavó con THF y se secó a vacío (7.4 g, Rendimiento 80 % y 8.6 g, Rendimiento 93 %).

Análisis calculados para 3-C₁₃H₁₉N₃O₂I (376): C, 41.50; H, 5.09; N, 11.17. Experimental: C, 41.58; H, 5.05; N, 11.29.

Análisis calculados para 4-C₁₃H₁₉N₃O₂I (376): C, 41.50; H, 5.09; N, 11.17. Experimental: C, 41.45; H, 5.03; N, 11.20.

Síntesis de complejos de cobre(II).

(C₁)₂[Cu(2,6-Et₂pa)₂] · 3H₂O y (C_R)₂[Cu(2,6-Et₂pa)₂] · 2H₂O. Se disolvió Na₂[Cu(2,6-Et₂pa)₂] · 4H₂O (1.50 g, 2.42 mmol) en 15 mL de H₂O, a esta disolución le fue añadida otra que contenía AgNO₃ (0.82 g,

4.84 mmol) en 15 mL de H₂O, observándose la precipitación de un sólido verde. Tras agitar durante 15 minutos para asegurar la precipitación completa de la sal de plata, se separó el sólido por filtración y se lavó con MeOH, acetona y éter.

El sólido verde se resuspendió en 15 mL de H₂O y le fue añadida otra disolución de C₁I y C_RI (1.92 g, 4.84 mmol y 1.41 g, 4.84 mmol) en 15 mL de CH₃CN, tras agitar vigorosamente durante 15 minutos más, se filtró con papel para eliminar el AgCl formado y se obtuvo una disolución roja y verde, respectivamente. Finalmente se concentró hasta evaporación completa del CH₃CN, obteniéndose un sólido rojo y verde, respectivamente, que fue aislado por filtración, lavado con éter y secado a vacío (2.57 g, Rendimiento 97% y 1.99 g, Rendimiento 95%).

Análisis calculados para C₅₈H₇₄CuN₆O₁₁ (1095) C, 63.63; H, 6.81; N, 7.68. Experimental: C, 63.20; H, 6.88; N, 7.62; IR (KBr) 3430 (OH), 3052, 3009 y 2920 (CH), 1641 y 1582 (CO) cm⁻¹.

Análisis calculados para C₄₆H₆₆CuN₄O₈ (867) C, 63.76; H, 7.67; N, 6.47. Experimental: C, 63.60; H, 7.78; N, 6.32; IR (KBr) 3432 (OH), 3062, 3011 y 2929 (CH), 1638 y 1614 (CO) cm⁻¹.

(C_a)₄[Cu₂(mpba)₂] · 6H₂O, (C_s)₄[Cu₂(mpba)₂] · 8H₂O, (C₂)₄[Cu₂(mpba)₂] · 5H₂O, (Rad-3Me)₄[Cu₂(mpba)₂] · 9H₂O, (Rad-4Me)₄[Cu₂(mpba)₂] · 9H₂O y (MV)₂[Cu₂(mpba)₂] · 5H₂O. Se disolvió Na₄[Cu₂(mpba)₂] · 10H₂O (1.79 g, 2 mmol) en 50 mL de H₂O. A continuación, se vertió de golpe una disolución de AgNO₃ (1.70 g, 10.0 mmol) en 20 mL de H₂O. Tras 15 minutos de agitación vigorosa a 50 ° C se recogió por filtración el sólido aparecido (Ag₂[Cu₂(mpba)₂]) y se resuspendió en 50 mL de H₂O, añadiendo entonces C_aCl, C_sI, C₂I, Rad-3MeI, Rad-4MeI y MVCl₂ (0.26 g, 8 mmol; 2.33 g, 8 mmol; 2.13 g, 8 mmol; 3.01 g, 8 mmol; 3.01 g, 8 mmol y 2.06 g, 4 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a 50 ° C. Se separó el AgCl formado mediante filtración para obtener una disolución verde oscura transparente. El disolvente fue eliminado mediante rotavapor y el sólido verde claro microcristalino se recogió con éter dietílico y secado a vacío (1.55 g, Rendimiento 90 %; 2.68 g, Rendimiento 94 %; 2.41 g, Rendimiento 95 %; 3.17 g, Rendimiento 89 %; 3.32 g, Rendimiento 93 % y 2.09 g, Rendimiento 96 %).

Análisis calculado para C₂₄H₄₄Cu₂N₈O₁₈ (860) C, 33.53; H, 5.16; N, 13.03. Experimental: C, 34.77; H, 5.20; N, 13.20; IR (KBr) 3431 (OH), 1632 y 1587 (CO) cm⁻¹.

Análisis calculado para C₆₄H₉₆Cu₂N₈O₂₀ (1425) C, 53.95; H, 6.79; N, 7.82. Experimental: C, 52.96; H, 6.09; N, 8.13; IR (KBr) 3439 (OH), 1642 y 1601 (CO) cm⁻¹.

Análisis calculado para C₄₈H₆₂Cu₂N₁₂O₂₁ (1270) C, 45.39; H, 4.92; N, 13.24. Experimental: C, 44.91; H, 4.65; N, 12.91; IR (KBr) 3428 (OH), 1654 y 1597 (CO) cm⁻¹.

Análisis calculado para C₇₂H₁₀₂Cu₂N₁₆O₂₉ (1783) C, 48.51; H, 5.77; N, 12.57. Experimental: C, 48.83; H, 5.83; N, 12.54; IR (KBr) 3430 (OH), 1655 y 1635 (CO) cm⁻¹.

Análisis calculado para C₇₂H₁₀₂Cu₂N₁₆O₂₉ (1783) C, 48.51; H, 5.77; N, 12.57. Experimental: C, 49.05; H, 5.83; N, 12.63; IR (KBr) 3434 (OH), 1642 y 1597 (CO) cm⁻¹.

Análisis calculado para C₄₄H₄₆Cu₂N₈O₁₇ (1086) C, 48.66; H, 4.26; N, 10.31. Experimental: C, 48.04; H, 4.10; N, 10.18; IR (KBr) 3445 (OH), 1641 y 1604 (CO) cm⁻¹.

Compuestos de alta dimensionalidad heterobimetálicos.

(C₁)₄Mn₄[Cu₆(2,6-Et₂pa)₁₂(DMSO)₃] · 12DMSO (**27**) y (C_R)₄Mn₄[Cu₆(2,6-Et₂pa)₁₂(DMSO)₃] · 3DMSO (**28**). Se disolvió (C₁)₂[Cu(2,6-Et₂pa)₂] · 3H₂O y (C_R)₂[Cu(2,6-Et₂pa)₂] · 2H₂O (0.55 g, 0.5 mmol y 0.43 g, 0.5 mmol) en 25 mL de DMSO a 70 °C. Sobre la disolución roja y verde obtenida, respectivamente, se adicionó lentamente otra de Mn(NO₃)₂ · 4H₂O (0.025 g, 0.1 mmol) en 25 mL de DMSO. Se filtró en papel y se dejó reposar al aire, obteniéndose al cabo de tres días cristales prismáticos rojos y verdes, respectivamente, aptos para difracción de rayos-X sobre monocristal mediante radiación

sincrotrón. Debido a su facilidad a perder la cristalinidad al sacarlos del disolvente, se enviaron los monocristales en disolución de dimetilsulfóxido para poder resolverse su estructura. Para realizar el resto de caracterizaciones, fue filtrado en papel y secado al aire (0.082 g, Rendimiento 60 % y 0.044 g, Rendimiento 40 %).

Análisis calculados para $C_{242}H_{330}Mn_4Cu_6N_{20}O_{55}S_{15}$ (5481): C, 53.02; H, 6.07; N, 5.11; S, 8.77. Experimental: C, 53.28; H, 6.08; N, 5.14; S, 8.72; IR (KBr) 3440 (OH), 1601 y 1580 cm^{-1} (CO).

Análisis calculados para $C_{200}H_{264}Mn_4Cu_6N_{16}O_{42}S_6$ (4358): C, 55.12; H, 6.11; N, 5.14; S, 4.42. Experimental: C, 55.18; H, 6.16; N, 5.22; S, 4.49; IR (KBr) 3439 (OH), 1599 y 1579 cm^{-1} (CO).

$(Na)_4[Mn_4[Cu_6(mpba)_6(H_2O)_{28}]] \cdot 56.5H_2O$ (29), $(C_a)_4[Mn_4[Cu_6(mpba)_6(H_2O)_9]] \cdot 47H_2O$ (30), $(C_2)_4[Mn_4[Cu_6(mpba)_6(H_2O)_{12}]] \cdot 25H_2O$ (31), $(Rad-3Me)_4[Mn_4[Cu_6(mpba)_6(H_2O)_{12}]] \cdot 26H_2O$ (32), $(Rad-4Me)_4[Mn_4[Cu_6(mpba)_6(H_2O)_6]] \cdot 50H_2O$ (33), $(Na)_4[Mn_4[Cu_6(Me_3mpba)_6(H_2O)_{24}]] \cdot 39H_2O$ (34), $(Cs)_4[Mn_4[Cu_2(mpba)_2(oxalato)(H_2O)_2]_2] \cdot H_2O$ (35) y $(MV)[Mn_2[Cu_3(mpba)_3(H_2O)_3]] \cdot 20H_2O$ (36). Se obtuvieron cristales prismáticos cúbicos verdes de **29**, **30**, **31**, **32**, **33**, **34**, **35** y **36** válidos para difracción de rayos-X sobre monocristal mediante radiación sincrotrón, por difusión lenta en tubo en H, de dos disoluciones acuosas conteniendo una relación (3:2) del correspondiente complejo precursor de cobre (II) $Na_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 10H_2O$, $(C_a)_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 6H_2O$, $(C_2)_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 5H_2O$, $(Rad-3Me)_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 9H_2O$, $(Rad-4Me)_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 9H_2O$, $Na_4[Cu_2(Me_3mpba)_2] \cdot 9H_2O$, $(Cs)_4[Cu_2(mpba)_2] \cdot 8H_2O$ y $(MV)_2[Cu_2(mpba)_2] \cdot 5H_2O$ (0.34 g, 0.375 mmol; 0.32 g, 0.375 mmol; 0.48 g, 0.375 mmol; 0.67 g, 0.375 mmol; 0.67 g, 0.375 mmol; 0.36 g, 0.375 mmol; 0.53 g, 0.375 mmol y 0.41 g, 0.375 mmol) por un lado y $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.063 g, 0.25 mmol) por otro. Debido a su facilidad a perder la cristalinidad al sacarlos del disolvente, se enviaron los monocristales en disolución acuosa para poder resolverse su estructura. Para realizar el resto de caracterizaciones, fue filtrado en papel y secado al aire (0.125 g, Rendimiento 54 %; 0.091 g, Rendimiento 45 %; 0.087 g, Rendimiento 42 %; 0.094 g, Rendimiento 40 %; 0.095 g, Rendimiento 37 %; 0.112 g, Rendimiento 50 %; 0.037 g, Rendimiento 25 % y 0.177 g, Rendimiento 89 %).

Análisis calculados para $C_{60}H_{193}Na_4Mn_4Cu_6N_{12}O_{120.50}$ (3704) C, 19.46; H, 5.25; N, 4.54. Experimental: C, 19.55; H, 5.21; N, 4.58; IR (KBr) 3422 (OH), 1590 (CO) cm^{-1} .

Análisis calculados para $C_{64}H_{160}Mn_4Cu_6N_{16}O_{92}$ (3227) C, 23.82; H, 5.00; N, 6.94. Experimental: C, 23.53; H, 5.06; N, 6.48; IR (KBr) 3420 (OH), 1593 (CO) cm^{-1} .

Análisis calculados para $C_{88}H_{142}Mn_4Cu_6N_{20}O_{77}$ (3313) C, 31.90; H, 4.32; N, 8.46. Experimental: C, 31.12; H, 4.50; N, 8.54; IR (KBr) 3423 (OH), 1588 (CO) cm^{-1} .

Análisis calculados para $C_{112}H_{176}Mn_4Cu_6N_{24}O_{82}$ (3772) C, 35.67; H, 4.70; N, 8.91. Experimental: C, 35.71; H, 4.73; N, 8.82; IR (KBr) 3421 (OH), 1594 (CO) cm^{-1} .

Análisis calculados para $C_{112}H_{212}Mn_4Cu_6N_{24}O_{100}$ (4096) C, 32.84; H, 5.23; N, 8.20. Experimental: C, 32.79; H, 5.42; N, 8.18; IR (KBr) 3418 (OH), 1592 (CO) cm^{-1} .

Análisis calculados para $C_{78}H_{186}Na_4Mn_4Cu_6N_{12}O_{99}$ (3569) C, 26.25; H, 5.25; N, 4.71. Experimental: C, 26.39; H, 5.12; N, 4.60; IR (KBr) 3419 (OH), 1619 y 1591 (CO) cm^{-1} .

Análisis calculados para $C_{88}H_{98}Mn_4Cu_4N_{12}O_{37}$ (2390) C, 44.23; H, 4.13; N, 7.03. Experimental: C, 44.34; H, 4.02; N, 7.16; IR (KBr) 3420 (OH), 1620 y 1590 (CO) cm^{-1} .

Análisis calculados para $C_{42}H_{72}Mn_2Cu_3N_8O_{41}$ (1588) C, 30.66; H, 4.41; N, 6.81. Experimental: C, 31.21; H, 4.65; N, 6.72; IR (KBr) 3423 (OH), 1588 (CO) cm^{-1} .

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ (a) Z. Wang, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1315–1329. (b) K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 498–519.
- ² (a) H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y.-B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **2004**, 427, 523–527.
- ³ J. Juan-Alcañiz, J. Gascon, F. Kapteijn, *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, doi: 10.1039/C2JM15563J.
- ⁴ (a) B. Kesanli, W. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 305. (b) W. Lin, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 2486. (c) V. L. Pecoraro, J. J. Bodwin, A. D. Cutland, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, 68.
- ⁵ (a) C. A. Beevers, H. Lipson, *Z. Krist.*, **1932**, 83, 123–135. (b) G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, **1998**, 58, 5081–5084.
- ⁶ (a) A. W. Schlueter, R. A. Jacobson, R. E. Rundle, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 277–280. (b) K. Adachi, N. Achiwa, M. Mekata, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1980**, 49, 545–553.
- ⁷ (a) A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3936–3941. (b) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 1760–1763.
- ⁸ (a) H. Kumagai, K. Inoue, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 1601–1603. (b) J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates, Resolutions*, John Wiley & Sons, New York, USA, **1981**, 87–95.
- ⁹ (a) A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, *Prog. Inorg. Chem.*, **1991**, 39, 331–429. (b) D. Luneau, P. Rey, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2591–2611. (c) B. D. Koivisto, R. G. Hicks, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2612–2630. (d) K. E. Vostrikova, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1409–1419. (e) C. Train, L. Norel, M. Baumgarten, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2342–2351.
- ¹⁰ H. Kumagai, K. Inoue, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 1601–1603.
- ¹¹ (a) M. Minguet, D. Luneau, E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D. B. Amabilino, J. Veciana, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 586–589. (b) M. Minguet, D. Luneau, C. Paulsen, E. Lhotel, A. Gorski, J. Waluk, D. B. Amabilino, J. Veciana, *Polyhedron*, **2003**, 22, 2349–2354.
- ¹² A. Beghidja, P. Rabu, G. Rogez, R. Welter, *Chem.-Eur. J.*, **2006**, 12, 7627–7638.
- ¹³ E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, A. Murcia-Martínez, *Chem.-Eur. J.*, **2006**, 12, 3484–3492.
- ¹⁴ (a) A. Von Zelewsky, O. Mamula, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 219–231. (b) O. Mamula, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 242, 87–95.
- ¹⁵ (a) S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, **1995**, 378, 701–703. (b) M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scullier, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 192, 1023–1047. (c) S. M. Holmes, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5593–5594. (d) M. Verdaguer, G. S. Girolami, in *Magnetism Molecules to Materials V*, ed. M. Drillon, J. Miller, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, pp. 283–345. 41, 586–589.
- ¹⁶ (a) K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 4810–4813. (b) K. Inoue, H. Imai, P. S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, J. V. Yakhmi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 4242–4245.
- ¹⁷ E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, A. Nuez, F. M. Romero, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4615–4617.
- ¹⁸ (a) Y. S. You, J. H. Yoon, H. C. Kim, C. S. Hong, *Chem. Commun.*, **2005**, 4116–4118. (b) Z.-G. Gu, Y.

Song, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9522–9524.

¹⁹ H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6974–6979.

²⁰ (a) E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, J. M. Martinez-Agudo, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 558–561. (b) L. O. Atovmyan, G. V. Shilov, R. N. Lubovskaya, E. I. Zhilyaeva, N. S. Ovanesyan, S. I. Pirumova, I. G. Gusakovskaya, Y. G. Morozov, *JETP Lett.*, **1993**, 58, 766. (c) S. Decurtins, H. W. Schmalke, H. R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Guetlich, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 216, 65–73. (d) C. Mathoniere, C. J. Nuttall, S. G. Carling, P. Day, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1201–1206. (e) M. Hernández-Molina, F. Lloret, C. Ruiz-Perez, M. Julve, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4131–4135.

²¹ (a) M. Pilkington, S. Decurtins, in *Magnetism: Molecules to Materials II*, ed. J. S. Miller, M. Drillon, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim Germany, **2001**, pp. 339–356. (b) R. Clement, S. Decurtins, M. Gruselle, C. Train, *Monatsh. Chem.*, **2003**, 134, 117–135. (c) M. Gruselle, C. Train, K. Boubekeur, P. Gredin, N. Ovanesyan, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2491–2500.

²² V. M. Russell, D. C. Craig, M. L. Scudder, I. G. Dance, *CrystEngComm*, **2000**, 3, 1–20.

²³ (a) S. Decurtins, H. W. Schmalke, P. Schnewly, J. Ensling, P. Guetlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9521–9528. (b) F. Pointillart, C. Train, F. Villain, C. C. D. Moulin, P. Gredin, L. M. Chamoreau, M. Gruselle, G. Aullon, S. Alvarez, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 1327–1334. (c) F. Pointillart, C. Train, M. Gruselle, F. Villain, H. W. Schmalke, D. Talbot, P. Gredin, S. Decurtins, M. Verdaguer, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 832–841.

²⁴ (a) R. Andres, M. Brissard, M. Gruselle, C. Train, J. Vaissermann, B. Malezieux, J. P. Jamet, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4633–4640. (b) F. Pointillart, C. Train, K. Boubekeur, M. Gruselle, M. Verdaguer, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, 17, 1937–1943.

²⁵ (a) F. Pointillart, M. Gruselle, G. André, C. Train, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, 20, 135214. (b) A. Hoshikawa, T. Kamiyama, A. Purwanto, K. Ohishi, W. Higemoto, T. Ishigaki, H. Imai, K. Inoue, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2004**, 73, 2597–2600. (c) K. Ohishi, W. Higemoto, A. Koda, S. R. Saha, R. Kadono, K. Inoue, H. Imai, H. Higashikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2006**, 75, 063705.

²⁶ (a) P. S. Halasyamani, K. R. Poeppelmeier, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2753–2769. (b) K. M. Ok, E. O. Chi, P. S. Halasyamani, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 710–717.

²⁷ (a) D. N. Nikogosian, *In Nonlinear optical crystals: a complete survey*, Springer-Science: New York, **2005**. (b) K. Jain, G. W. Pratt, *Appl. Phys. Lett.*, **1976**, 28, 719.

²⁸ P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, Weinreich, G., *Phys. Rev. Lett.*, **1961**, 7, 118.

²⁹ (a) R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd ed.; Academic Press: Burlington, **2008**. (b) J. F. Nye, *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*, Clarendon: Oxford, **1985**.

³⁰ (a) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1991**. (b) S. Pan, J. P. Smit, B. Watkins, M. R. Marvel, C. L. Stern, K. R. Poeppelmeier, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 11631. (c) H. Wu, S. Pan, K. R. Poeppelmeier, H. Li, D. Jia, Z. Chen, X. Fan, Y. Yang, J. M. Rondinelli, H. Luo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 7786. (d) P. Becker, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 979. (e) D. A. Keszler, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1999**, 4, 155. (f) J. F. H. Nicholls, B. Henderson, B. H. Chai, *T. Opt. Mater.*, **2001**, 16, 453.

³¹ S. Di Bella, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 355.

³² O. R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 511.

³³ (a) G. R. Meredith, J. VanDusen, D. J. Williams, *Macromolecules*, **1982**, 15, 1385. (b) D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 31. (c) L. R. Dalton, A. W. Harper, R. Ghosn, W. H. Steier, M. Ziari, H. Fetterman, Y. Shi, R. V. Mustacich, A. K. Y. Jen, K. J. Shea, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1060. (d) J.

- Luo, M. Haller, H. Li, T. D. Kim, A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1635. (e) S. K. Yesodha, C. K. Sadashiva Pillai, N. Tsutsumi, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29, 45. (f) H. Saadeh, D. Yu, L. M. Wang, L. P. Yu, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1865. (g) J. Luo, S. Liu, M. Haller, L. Liu, H. Ma, A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 1763.
- ³⁴ (a) B. Z. Shan, Z. P. Bai, Y. Chen, X. Z. You, Z. G. Cai, P. Q. Yang, *Supramol. Sci.*, **1998**, 5, 499. (b) R. Popovitz-Biro, K. Hill, E. M. Landau, M. Lahav, L. Leiserowitz, J. Sagiv, H. Hsiung, G. R. Meredith, H. Vanherzele, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 2672. (c) G. J. Ashwell, R. C. Hargreaves, C. E. Baldwin, G. S. Bahra, C. R. Brown, *Nature*, **1992**, 357, 393. (d) T. L. Penner, H. R. Motschmann, N. J. Armstrong, M. C. Ezenyilimba, D. J. Williams, *Nature*, **1994**, 367, 49.
- ³⁵ (a) S. D. Cox, T. E. Gier, G. D. Stucky, J. Bierlein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 2986. (b) S. D. Cox, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 609. (c) L. Werner, J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, *Zeolites*, 12, 658. (d) G. Reck, F. Marlow, J. Kornatowski, W. Hill, J. Caro, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1698. (e) H. S. Kim, S. M. Lee, K. Ha, C. Jung, Y.-J. Lee, Y. S. Chun, D. Kim, B. K. Rhee, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 126, 673. (f) H. S. Kim, K. W. Sohn, Y. Jeon, H. Min, D. Kim, K. B. Yoon, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 260.
- ³⁶ O. R. Evans, R. G. Xiong, Z. Y. Wang, G. K. Wong, W. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 536.
- ³⁷ O. R. Evans, Z. Wang, R.-G. Xiong, B. M. Foxman, W. Lin, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2969.
- ³⁸ (a) W. Lin, L. Ma, O. R. Evans, *Chem. Commun.*, **2000**, 2263. (b) O. R. Evans, W. Lin, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2705.
- ³⁹ Z. G. Guo, R. Cao, X. Wang, H. F. Li, W. B. Yuan, G. J. Wang, H. H. Wu, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6894.
- ⁴⁰ (a) Y. F. Zhou, D. Q. Yuan, B. L. Wu, R. H. Wang, M. C. Hong, *New J. Chem.*, **2004**, 28, 1590. (b) Y. Kang, Y.-G. Yao, Y.-Y. Qin, J. Zhang, Y.-B. Chen, Z.-J. Li, Y.-H. Wen, J.-K. Cheng, R.-F. Hu, *Chem. Commun.*, **2004**, 1046. (c) Y.-T. Wang, H.-H. Fan, H.-Z. Wang, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 4148. (d) J. G. Pan, G. J. Zhang, Y. Q. Zheng, J. L. Lin, W. J. Xu, *Cryst. Growth*, **2007**, 308, 89. (e) Q. Chu, G. X. Liu, Y. Q. Huang, X. F. Wang, W. Y. Sun, *Dalton Trans.*, **2007**, 4302. (f) Z. Su, Z. S. Bai, J. Xu, T. A. Okamura, G. X. Liu, Q. Chu, X. F. Wang, W. Y. Sun, N. Ueyama, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 873. (g) C. M. Liu, J. L. Zuo, D. Q. Zhang, D. B. Zhu, *CrystEngComm*, **2008**, 10, 1674. (h) G. X. Liu, K. Zhu, H. Chen, R. Y. Huang, X. M. Ren, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 635, 156. (i) G. X. Liu, R. Y. Huang, L. F. Huang, X. J. Kong, X. M. Ren, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 643. (j) Y. T. Wang, G. M. Tang, Y. Q. Wei, T. X. Qin, T. D. Li, C. He, J. B. Ling, X. F. Long, S. W. Ng, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, 10, 25. (k) G. X. Liu, K. Zhu, H. M. Xu, S. Nishihara, R. Y. Huang, X. M. Ren, *CrystEngComm*, **2010**, 12, 1175. (l) L. Z. Chen, Y. Huang, R. G. Xiong, H. W. Hu, *J. Mol. Struct.*, **2010**, 963, 16. (m) Q.-Y. Liu, Y.-L. Wang, Z.-M. Shan, R. Cao, Y.-L. Jiang, Z.-J. Wang, E.-L. Yang, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8191. (n) Y. Q. Zheng, J. Zhang, J. Y. Liu, *CrystEngComm*, **2010**, 12, 2740. (o) F. Wang, J. Zhang, R. M. Yu, S. M. Chen, X. Y. Wu, S. C. Chen, Y. M. Xie, W. W. Zhou, C. Z. Lu, *CrystEngComm*, **2010**, 12, 671. (p) J. D. Lin, S. T. Wu, Z. H. Li, S. W. Du, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 10719.
- ⁴¹ P. Ayyappan, O. R. Evans, Y. Cui, K. A. Wheeler, W. Lin, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4978.
- ⁴² S. Di Bella, I. Fragala, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. – Eur. J.*, **2001**, 7, 3738.
- ⁴³ Y. Liu, G. Li, X. Li, Y. Cui, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 6301.
- ⁴⁴ (a) W. Lin, O. R. Evans, R. G. Xiong, Z. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13272. (b) O. R. Evans, W. Lin, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3009.
- ⁴⁵ P. Ayyappan, G. Sirokman, O. R. Evans, T. H. Warren, W. Lin, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 3999.
- ⁴⁶ (a) H. Zhang, X. Wang, B. K. Teo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11813. (b) H. Zhang, X. Wang, K. Zhang, B. K. Teo, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 183, 157.
- ⁴⁷ (a) S. P. Anthony, T. P. Radhakrishnan, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, 4, 1223. (b) S. P. Anthony, T. P. Radhakrishnan, *Chem. Commun.*, **2004**, 1058.

- ⁴⁸ C. Train, T. Nuida, R. Gheorghe, M. Gruselle, S.-I. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 16838–16843.
- ⁴⁹ (a) J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*; Oxford University Press: Oxford, U.K., **1957**. (b) F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Press: New York, **1962**. (c) M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferro- electrics and Related Materials*, Clarendon Press: Oxford, U.K., **1977**. (d) G. A. Smolenskii, V. A. Bokov, V. A. Isupov, N. N. Krainik, R. E. Pasinkov, I. A. Sokolov, *Ferroelectrics and Related Materials*, Gordon and Breach Science Publishers: New York, **1984**.
- ⁵⁰ J. Valasek, *Phys. Rev.*, **1921**, 17, 475.
- ⁵¹ G. Busch, P. Scherrer, *Naturwissenschaften*, **1935**, 23, 737.
- ⁵² L. E. Cross, R. E. Newnham, *History of Ferroelectrics*, Vol. III; American Ceramic Society: Westerville, OH, **1987**.
- ⁵³ (a) T. Mitsui, I. Tatsuzaki, E. Nakamura, *An Introduction to the Physics of Ferroelectrics*, Gordon and Breach Science Publishers: New York, **1976**. (b) Y. A. Izyumov, V. N. Syromyatnikov, *Phase Transitions and Crystal Symmetry*, Kluwer Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1990**.
- ⁵⁴ (a) A. Lund, M. Shiotani, S. Shimada, *Principles and Applications of ESR Spectroscopy*, Springer-Verlag: New York, **2010**. (b) J. G. Stevens, G. K. Shenoy, Eds. *Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications*, American Chemical Society: Washington, DC, **1981**.
- ⁵⁵ (a) B. T. Matthias, J. K. Hulm, *Phys. Rev.*, **1951**, 82, 108. (b) W. J. Merz, *Phys. Rev.*, **1951**, 82, 562.
- ⁵⁶ S. Kambay, B. Brezina, J. Petzelt, G. J. Schaack, *Phys.: Condens. Matter*, **1996**, 8, 8669.
- ⁵⁷ Z.-M. Wang, B. Zhang, M. Kurmoo, H. Fujiwara, T. Otsuka, H. Kobayashi, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1230.
- ⁵⁸ (a) P. Jain, N. S. Dalal, B. H. Toby, H. W. Kroto, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 10450. (b) P. Jain, V. Ramachandran, R. J. Clark, H. D. Zhou, B. H. Toby, N. S. Dalal, H. W. Kroto, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 13625.
- ⁵⁹ R. Pepinsky, Y. Okaya, D.P. Eastman, T. Mitsui, *Phys. Rev.*, **1957**, 107, 1538.
- ⁶⁰ (a) B. T. Matthias, J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, **1957**, 107, 1727. (b) N. Mishima, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1984**, 53, 1062.
- ⁶¹ (a) A. N. Holden, B. T. Matthias, W. J. Merz, J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, **1955**, 98, 546. (b) J. P. Remeika, W. J. Merz, *Phys. Rev.*, **1956**, 102, 295.
- ⁶² (a) J. B. Schein, E. C. Lingafelter, J. M. Stewart, *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47, 5183. (b) A. N. Holden, W. J. Merz, J. P. Remeika, B. T. Matthias, *Phys. Rev.*, **1956**, 101, 962. (c) Y. Shiozaki, E. Nakamura, T. Mitsui, Eds. *Ferroelectrics and Related Substances*, Landolt-Börnstein New Series, Vol. III/36; Springer-Verlag: Berlin, **2006**. (d) R. Pepinsky, F. Jona, G. Shirane, *Phys. Rev.*, **1956**, 102, 1181. (e) R. O. Flecher, H. Steeple, *Acta Crystallogr.*, **1964**, 17, 290.
- ⁶³ S. Kaluza, M. Suchánska, R. Belka, S. Lésniewski, *Ferroelectrics*, **2002**, 273, 143.
- ⁶⁴ (a) H. Shimizu, N. Abe, N. Kokubo, N. Yasuda, S. Fujimoto, T. Yamaguchi, S. Sawada, *Solid State Commun.*, **1980**, 34, 363. (b) A. Sawada, J. Sugiyama, M. Wada, Y. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1980**, 48, 1773. (c) K. Gesi, M. Iizumi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1980**, 48, 775. 1988, 77, 129.
- ⁶⁵ V. E. Vasil'ev, V. M. Rudyak, Z. A. Bobrova, V. M. Varikash, *Fiz. Tverd. Tela*, **1987**, 29, 1539. *Sov. Phys. Solid State (English Transl.)*, **1987**, 29, 882.
- ⁶⁶ W. Zhang, H.-Y. Ye, H.-L. Cai, J.-Z. Ge, R.-G. Xiong, S. P. D. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 7300.

- ⁶⁷ W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Nature*, **2006**, *442*, 759–765.
- ⁶⁸ (a) M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthelemy, A. Fert, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 296–302. (b) J. F. Scott, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 256–257.
- ⁶⁹ G. X. Wang, G. F. Han, Q. Ye, R. G. Xiong, T. Akutagawa, T. Nakamura, P. W. H. Chan, S. D. Huang, *Dalton Trans.*, **2008**, 2527–2530.
- ⁷⁰ Q. Fang, G. Zhu, M. Xue, J. Sun, F. Sun, S. Qiu, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3582.
- ⁷¹ C. A. Bauer, T. V. TiPCPeeva, T. B. Settersten, B. D. Patterson, V. H. Liu, B. A. Simmons, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7136.
- ⁷² M. Y. Berezin, S. Achilefu, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 2641.
- ⁷³ K. Jayaramulu, P. Kanoo, S.J. George, T.K. Maji, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7906.
- ⁷⁴ (a) K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 4283. (b) E. G. Moore, A. P. S. Samuel, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 542. (c) P. Escribano, B. Julián-López, J. Planelles-Aragó, E. Cordoncillo, B. Viana, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 23. (d) S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 189. (e) J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 2729. 8, 3345.
- ⁷⁵ (a) N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *123*, 201. (b) S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, **1942**, *10*, 214.
- ⁷⁶ B. D. Chandler, D. T. Cramb, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10403.
- ⁷⁷ D. T. de Lill, N. S. Gunning, C. L. Cahill, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 258.
- ⁷⁸ X. Yan, Z. Cai, C. Yi, W. Liu, M. Tan, Y. Tang, *Inorg. Chem.*, **2011**, 2346.
- ⁷⁹ J.-P. Zou, Q. Peng, Z. Wen, G.-S. Zeng, Q.-J. Xing, G.-C. Guo, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, *10*, 2613.
- ⁸⁰ Y. Wei, Y. Yu, K. Wu, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*, 2087.
- ⁸¹ G.-H. Wang, Z.-G. Li, H.-Q. Jia, N.-H. Hu, J.-W. Xu, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 292.
- ⁸² J. An, C. M. Shade, D. A. Chengelis-Czegán, S. p. Petoud, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 1220.
- ⁸³ (a) K.M.L. Taylor, W.J. Rieter, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 14358. (b) Q.-R. Fang, G.-S. Zhu, Z. Jin, Y.-Y. Ji, J.-W. Ye, M. Xue, H. Yang, Y. Wang, S.-L. Qiu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 6638. (c) S. Jung, Y. Kim, S.-J. Kim, T.-H. Kwon, S. Huh, S. Park, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2904.
- ⁸⁴ (a) C. Marchal, Y. Filinchuk, D. Imbert, J.-C. G. Bünzli, M. Mazzanti, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 6242. (b) X. Guo, G. Zhu, F. Sun, Z. Li, X. Zhao, X. Li, H. Wang, S. Qiu, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 2581. (c) X.-P. Yang, R. A. Jones, J. H. Rivers, R. Pen-jen Lai, *Dalton Trans.*, **2007**, 3936. (d) X. Feng, L.-Y. Wang, J.-S. Zhao, J.-S. Wang, N. S. Weng, B. Liu, X.-G. Shi, *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 774. (e) S. Ma, X.-S. Wang, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4130. (f) S. Ma, D. Yuan, X.-S. Wang, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 2072. (g) H.-L. Jiang, N. Tsumori, Q. Xu, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 10001. (h) J. Luo, H. Xu, Y. Liu, Y. Zhao, L. L. Daemen, C. Brown, T. V. TiPCPeeva, S. Ma, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9626.
- ⁸⁵ C. Daiguebonne, N. Kerbellec, O. Guillou, J.-C. Bünzli, F. Gumy, L. Catala, T. Mallah, N. Audebrand, Y. Gérault, K. Bernot, G. Calvez, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 3700.
- ⁸⁶ H.-L. Jiang, B. Liu, Q. Xu, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, *10*, 806.
- ⁸⁷ (a) Y.-Q. Sun, J. Zhang, G.-Y. Yang, *Chem. Commun.*, **2006**, 4700. (b) X. Gu, D. Xue, *CrystEngComm*, **2007**, *9*, 471. (c) B. Zhao, X.-Y. Chen, Z. Chen, W. Shi, P. Cheng, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, *Chem. Commun.*, **2009**, 3113. (d) B. Zhao, X. Q. Zhao, Z. Chen, W. Shi, P. Cheng, S. P. Yan, D. Z. Liao, *CrystEngComm*,

- 2008**, 10, 1144. (e) X.-Q. Zhao, B. Zhao, W. Shi, P. Cheng, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 1261. (f) J.-P. Zou, G.-W. Zhou, X. Zhang, M.-S. Wang, Y.-B. Lu, W.-W. Zhou, Z.-J. Zhang, G.-C. Guo, J.-S. Huang, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 972. (g) Q.-B. Bo, G.-X. Sun, D.-L. Geng, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 561. (h) J. Jin, S. Niu, Q. Han, Y. Chi, *New J. Chem.*, **2010**, 34, 1176.
- ⁸⁸ (a) A. C. Wibowo, S. A. Vaughn, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 11001. (b) K. C. Stylianou, R. Heck, S. Y. Chong, J. Bacsá, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 4119. (c) E.-C. Yang, J. Li, B. Ding, Q.-Q. Liang, X.-G. Wang, X.-J. Zhao, *CrystEngComm*, **2008**, 10, 158. (d) R. Hu, H. Cai, J. Luo, *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, 14, 433.
- ⁸⁹ (a) S. Galli, N. Masciocchi, G. Tagliabue, A. Sironi, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, L. Mendez-Liñan, M. Domingo, M. Perez-Mendoza, E. Barea, *Chem.-Eur. J.*, **2008**, 14, 9890. (b) J. A. R. Navarro, E. Barea, A. Rodríguez-Diéguez, J. M. Salas, C. O. Ania, J. B. Parra, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3978.
- ⁹⁰ (a) M. Kurmoo, H. Kumagai, K. W. Chapman, C. J. Kepert, *Chem. Commun.*, **2005**, 3012. (b) M. Kurmoo, H. Kumagai, M. Akita-Tanaka, K. Inoue, S. Takagi, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 1627.
- ⁹¹ S.-I. Ohkoshi, K.-I. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto, *Nat. Mater.*, **2004**, 3, 857.
- ⁹² O. Kahn, C. J. Martinez, *Science*, **1998**, 279, 44.
- ⁹³ G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, **2002**, 298, 1762.
- ⁹⁴ (a) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 4767. (b) M. C. Muñoz, J. A. Real, *Coord. Chem. Rev.*, **255**, **2011**, 2068–2093.
- ⁹⁵ W. Liu, T. Jiao, Y. Li, Q. Liu, M. Tan, H. Wang, L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2280.
- ⁹⁶ B. Chen, L. Wang, F. Zapata, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6718.
- ⁹⁷ Y. Takashima, V. M. Martínez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nat. Comms.*, **2011**, 2, 168.
- ⁹⁸ (a) M. J. Katz, T. Ramnial, H.-Z. Yu, D. B. Leznoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 10662. (b) A. Habibagahi, Y. Mébarki, Y. Sultan, G. P. A. Yap, R. J. Crutchley, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, 1, 1785.
- ⁹⁹ Z. Xie, L. Ma, K. E. deKrafft, A. Jin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 922.
- ¹⁰⁰ (a) K. Nakatani, J. Y. Carriat, Y. Journaux, O. Kahn, F. Lloret, J. P. Renard, Y. Pei, J. Sletten, Michel Verdaguert, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5739–5748. (b) O. Kahn, J. Larionova, J. V. Yakhmi, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 3443–3449.
- ¹⁰¹ (a) E. Pardo, C. Train, G. Gontard, K. Boubekeur, O. Fabelo, H. Liu, B. Dkhil, F. Lloret, K. Nakagawa, H. Tokoro, S. Ohkoshi, M. Verdaguert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 39, 15328–15331. (b) M. Clemente-León, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, F. M. Romero, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 473–497.
- ¹⁰² (a) E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *Journal of the American Chemical Society*, **1972**, 94, 7049–7059. (b) K. Awaga, T. Inabe, U. Nagashima, T. Nakamura, M. Matsumoto, Y. Kawabata, Y. Maruyama, *Chem. Lett.*, **1991**, 1777.
- ¹⁰³ A. W.-H. Mau, J. M. Overbeek, J. W. Loder, W. H. F. Sasse, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1986**, 82, 868.
- ¹⁰⁴ (a) K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Fukui, R. Kitaura, H.-C. Chang, T. Mizutani, *Chem.-Eur. J.*, **2002**, 8, 3586. (b) K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 281. (c) C.

Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13519. (c) R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 428. (d) T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem.-Eur. J.*, **2004**, 10, 1373. (e) K. Uemura, S. Kitagawa, K. Fukui, K. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3817. (f) C. Serre, F. Millange, S. Surblé, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 6285. (g) K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Chem. Commun.*, **2004**, 520. (h) F. Millange, C. Serre, J. Marrot, N. Gardant, F. Pelé, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12788. (i) C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surblé, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16273. (j) S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 34, 109. (k) S. Surblé, F. Millange, C. Serre, G. Férey, R. I. Walton, *Chem. Commun.*, **2006**, 1518–1520. (l) S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, *Chem. Commun.*, **2006**, 284. (m) C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Férey, *Science*, **2007**, 315, 1828. (n) G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1380–1399.

¹⁰⁵ D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 190.

¹⁰⁶ M. Sano, S. Komorita, H. Yamatera, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 459.

¹⁰⁷ (a) G. Villemure, C. Detellier, A. G. Szabo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4656. (b) G. Villemure, C. Detellier, A. G. Szabo, *Langmuir*, **1991**, 7, 1215. (c) M. Alvaro, G. A. Facey, H. García, S. García, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 18173. (d) M. Alvaro, H. García, S. García, F. Marquez, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 3043.

¹⁰⁸ (a) J. Leandri, Y. Leroyer, S. V. Meshkov, Y. Meurdesoif, O. Kahn, B. Mombelli, D. Price, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1996**, 8, L271. (b) B. Mombelli, O. Kahn, J. Leandri, Y. Leroyer, S. V. Meshkov, Y. Meurdesoif, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1998**, 10, 5187.

CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

Oxamato-based magnetic materials: A search for novel multifunctional materials

The work presented in this manuscript tries to summarise the great efforts devoted, during the last four years, to rationally design novel examples of oxamato-based porous coordination polymers (PCPs) with interesting and predictable magnetic properties. In this sense, we have largely proved the validity of the so-called molecular-programmed self-assembly methods – where the complex-as-ligand strategy is predominant – in order to build rationally microporous magnets of different dimensionalities (1D, 2D and 3D). In addition, taking into account the many subtle factors that may affect the assembly process and the final structure of the PCP, we have systematically studied the influence of these subtle factors (nature of the solvent, metal-ligand ratio, atomic radius of the metals, temperature, etc) in the final architectures. These studies allowed us to obtain – in a rationally predetermined way – some series of PCPs of different dimensionalities whose magnetic properties were studied. Once we completed this stage, we pretended to make a step forward, introducing – also in a rational way – another physical property in these materials in addition to the magnetic ones. This objective has been successfully achieved in some families of compounds but some work still remains to be done in others.

The results presented herein have been divided in three different chapters – which have been also subdivided in two parts – according to the dimensionality and the properties of the PCP. Therefore, the first chapter is devoted to one-dimensional compounds, the second chapter deals with magnetic PCPs of higher dimensionality (2D and 3D) and the third one is about the introduction of the multifunctionality in these high-dimensional PCPs.

One-dimensional compounds. The first part of chapter I, shows illustrative examples of the ligand design strategy for the rational synthesis of new families of heterobimetallic Single Chain Magnets (SCMs). Indeed, they have been prepared following the complex-as-ligand strategy where preformed oxamatocopper(II) precursors (whose aromatic ligands can be systematically modified) coordinate first row transition metals (Mn^{II} and Co^{II}) to give heterobimetallic chains with predictable and tuneable magnetic properties (Figure 1).

The manganese(II)-copper(II) chains do not show slow magnetic relaxation effects, as expected from the lack of magnetic anisotropy of the octahedral high-spin Mn^{II} (${}^6\text{A}_1$ single-ion ground state) despite the very good isolation of the chains that the crystal structures revealed. However, when using cobalt(II) ions we obtain an illustrative example of the ligand design strategy for the rational synthesis of SCMs from the self-assembly of bis-bidentate square-planar copper(II) complexes with sterically hindered, polyalkyl-substituted phenyl-oxamate bridging ligands (which provide the steric impediments necessary to isolate the chains from each other) and highly anisotropic cobalt(II) ions. These families of compounds allow the study of the systematic variation of the size and the number and position of the alkyl substituents in the copper(II) precursors and the solvent molecules ($\text{S} = \text{DMF}$, DMSO and H_2O) and their influence in the static and dynamic magnetic behaviours of these oxamato-bridged $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ SCMs. The magnetic behaviour of

SCM is so relevant because of the possibility of storing information of these low-dimensional magnetic materials (1D).

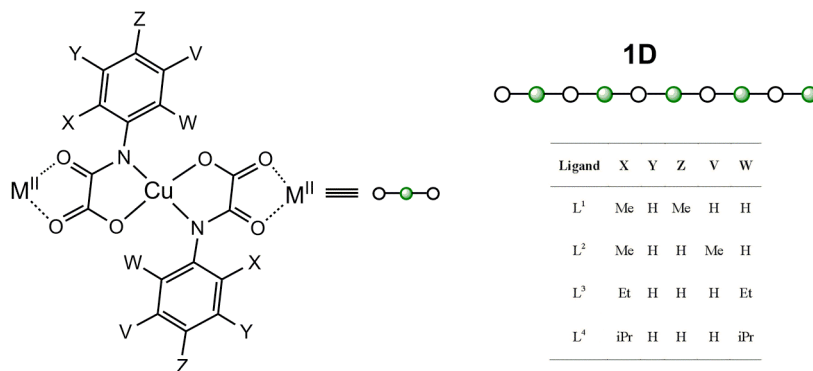


Figure 1. One-dimensional PCPs.

The second part of chapter I, is devoted to the synthesis and characterisation of a novel family of enantiopure heterobimetallic oxamato-based chains (Figure 2). We have followed the same synthetic strategy used in the previous part of the chapter - which was effective to obtain SCM - by reacting enantiopure oxamatocopper(II) complexes (using chiral ligands which are able to transmit their chiral properties to the stereochemistries of the metal ions) towards transition-metal ions [manganese(II) and cobalt(II)]. The family of Cu^{II}Co^{II} chains constitute also the first example of multifunctional SCM, where slow magnetic relaxation effects are combined with homochirality. For these systems, the large magnetic moment due to the SCM behaviour of the one-dimensional array of magnetic ions which are also the chiral centres ensure a strong coupling effect between the two physical properties, opening thus excellent perspectives to study the magnetochiral dichroism effect in enantiopure 1D compounds.

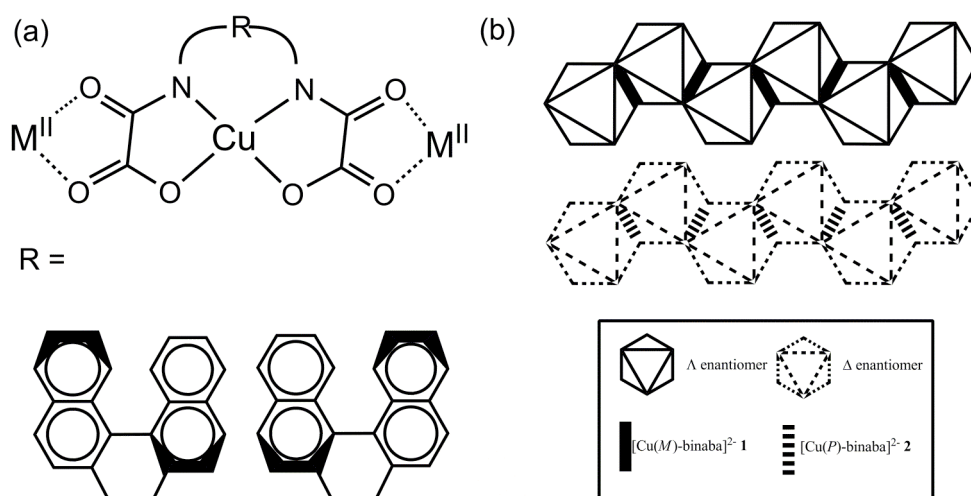


Figure 2. (a) One-dimensional chiral PCPs. (b) Proposed structures for the enantiopure oxamato-bridged heterobimetallic chain compounds: [(M)-Cu^{II}-(Δ)-Mn^{II}]_n (top) and (P)-Cu^{II}-(Δ)-Mn^{II}]_n (bottom).

Our future work in this field will focus in the obtention of SCMs with higher blocking temperatures that would allow us to measure the magnetochiral dichroism, opening the gate for future applications in nanoscience and nanotechnology. We can follow two different strategies: increasing the *intrachain* interaction through the oxamate ligand (*i*) or the anisotropy of the metal ions (*ii*). The second strategy seems to be more promising and, we are focusing our efforts in the obtention of new SCMs with different high anisotropy metal ions, such as Fe^{II} and Mn^{III}.

Two- and three-dimensional magnetic PCPs. We have also explored different synthetic routes to obtain high dimensional (2D and 3D) coordination polymers. Among all the synthetic possibilities, the most successful one was again the complex-as-ligand strategy, where mono- and bis-oxamatocopper(II) complexes were reacted with first row transition metals yielding different 2D and 3D PCPs. The main synthetic difference when compared to the 1D compounds of chapter I, is the different metal-precursor complex ratio employed (from 1:1 in 1D compounds to *ca.* 1:5 in 2D and 3D PCPs). Thus, we obtained a series of 2D compounds from the self-assembly of mononuclear copper(II) precursors, [Cu(2,6-Me₂pa)₂]²⁻, with different divalent metal ions (Ca, Sr, Ba and Mn) (Figure 3). This family of compounds allowed us to observe a direct influence of the metal radius in the final topology and architecture of the PCPs. We also observed interesting magnetic properties (M = Mn^{II}) and gas sorption properties (M = Ba^{II}, Sr^{II} and Ca^{II}). Moreover, we have also synthesized and structurally and magnetically characterised (ferromagnetic order) a 3D PCP (for the first time in oxamatocomplexes) when using the mononuclear copper(II) precursor complex, [Cu(2,6-Et₂pa)₂]²⁻ instead of [Cu(2,6-Me₂pa)₂]²⁻, towards Mn^{II} ions, which allowed us to analyse the influence of the hindrance provided by the substituents of the aromatic ring in the final structure and dimensionality (Figure 4). In addition, this compound also presents interesting CO₂ sorption properties.

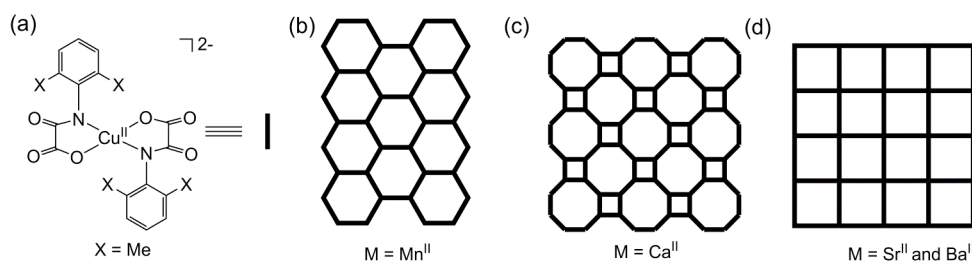


Figure 3. Metalloligand design strategy for the molecular-programmed self-assembly of oxamato-bridged PCPs: (a) Copper(II) precursor used as bis(bidentate) metalloligand toward tris- or tetrakis(chelated) metal(II) cations. (b), (c), and (d) Structures of the resulting 2D PCPs with either hexagonal, mixed square/octogonal, or square architectures, respectively.

Taking into account this results, we have decided that future work will focus on the preparation of new 2D and 3D networks, by the self-assembly of the same mononuclear copper(II) complexes with rare earth cations. The structural versatility of these metal ions can predict the obtention of a large variety of porous magnets with different architectures. Moreover, despite the fact that they do not

provide important magnetic couplings, the large anisotropy of some of them suggest interesting magnetic properties, apart from the adsorptive ones.

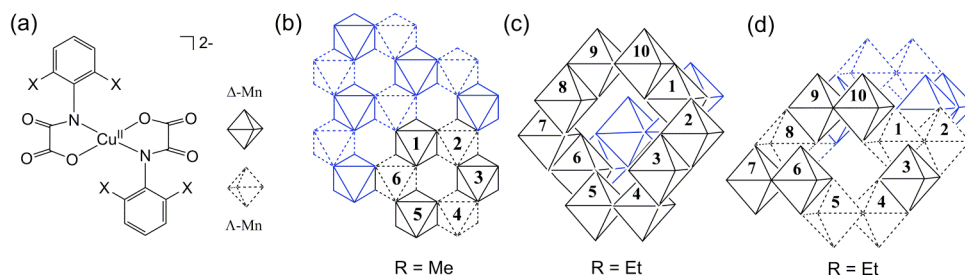


Figure 4. Metalloligand design strategy for the molecular-programmed self-assembly of oxamato-bridged heterobimetallic PCPs: (a) Mononuclear copper(II) complex anion used as bis(bidentate) metalloligand toward tris(chelated) manganese(II) cations. (b), (c), and (d) Structures of the resulting 2D and 3D MOFs.

Two- and three-dimensional multifunctional magnetic PCPs. The last part of this PhD thesis was dedicated to introduce some kind of multifunctionality to these magnetic materials. The synthetic strategy for this purpose is based also in molecular programmed methods, where a preformed oxamatocopper(II) anionic complex coordinates solvated metal ions to build the corresponding PCP (Figure 5). The key point, relies on the anionic character of the inorganic oxamato-based network formed which allows the presence of a cationic guest (organic part), that could be responsible of introducing an additional physical property:

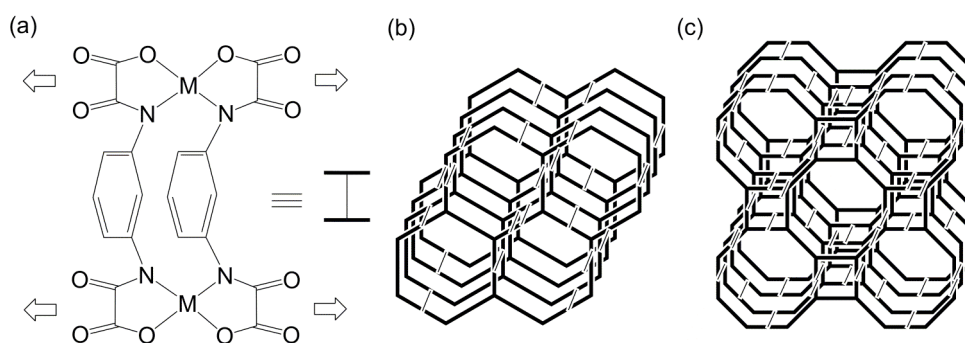


Figure 5. (a) Tetrakis(bidentate) dinuclear metallacyclophane complex anion (b) and (c), Some examples of the structures of the multifunctional PCPs: 2D (a) and 3D (b).

For instance, we have synthesised a family of tridimensional multifunctional porous magnets by using a bis-oxamate precursor complex $[\text{Cu}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$ and $[\text{Cu}_2(\text{Me}_3\text{mpba})_2]^{4-}$ as ligand towards Mn^{II} . These PCPs have anionic three-dimensional networks that provide a ferromagnetic order. The necessary electro-neutrality is achieved by the insertion of organic countercations which supply the additional physical property to the system. At this respect we used four different types of countercations to construct the 3D PCPs: polar, chiral, radicals and luminescent (Figure 6). As we have shown, we obtained different families of PCPs with interesting magnetic properties that can be tuned by the removal of the solvent molecules and insertion of other solvents. Apart from this breathing-type

behaviour, we obtained several other interesting physical properties such as: luminescence, chirality and gas sorption accompanying the magnetic ones.

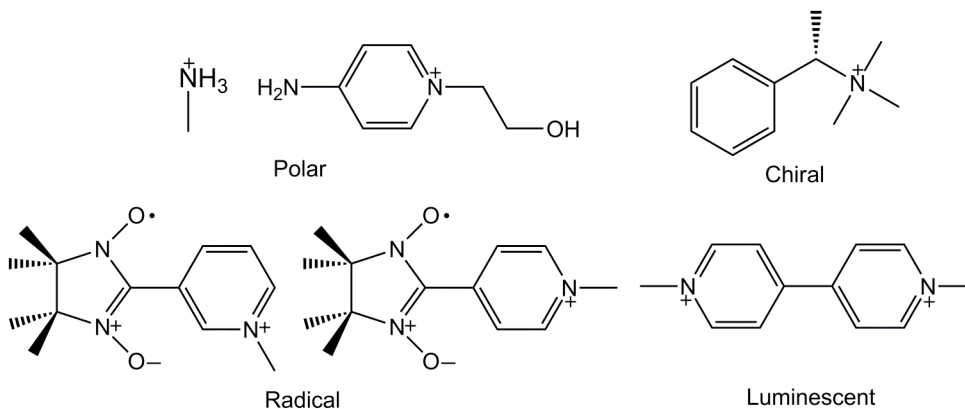


Figure 6. Functional counteranions used for the synthesis of the multifunctional PCP.

The obvious follow-up work of chapter III, consists of obtaining new PCPs with higher void volume that would permit the absorption of greater amounts of adsorbate. We suggest the use of the same synthetic strategy but using larger organic ligands (those acting as pillars of the PCPs herein presented). This strategy should allow the obtention of larger channels (Figure 7).

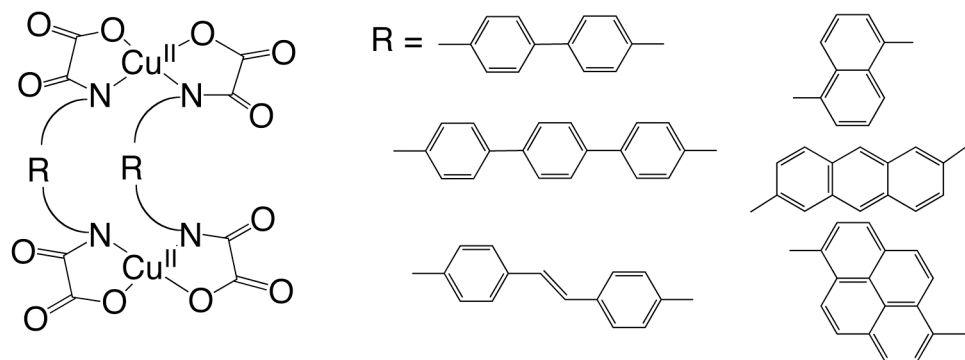


Figure 7. Different dinuclear complexes of copper(II) that could be used as precursors for the synthesis of new PCP.

APÉNDICES

APÉNDICE A

LEYES TEÓRICAS

Cadenas Cu(II)-Mn(II).

Los datos de la susceptibilidad magnética de las cadenas cobre(II)-manganeso(II) han sido interpretados cuantitativamente mediante el modelo unidimensional descrito por Kahn *et al.* usando un Hamiltoniano de espín según:

$$H = \sum_i \{ -J S_{Mn,i} (S_{Cu,i} + S_{Cu,i-1}) + (g_{Mn} S_{Mn,i} + g_{Cu} S_{Cu,i}) \beta H \}$$

donde el sumatorio engloba las i unidades MnCu a lo largo de la cadena, J_{MnCu} es la constante de acoplamiento entre espines adyacentes, g_{Mn} y g_{Cu} son los factores de Landé para los iones Mn^{II} y Cu^{II}, $S_{Mn} = 5/2$ es tratado como un espín clásico y $S_{Cu} = 1/2$ como un espín cuántico.

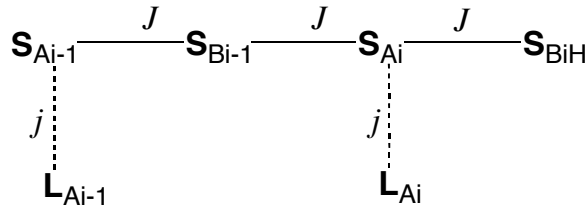
En la presente Tesis, nosotros hemos utilizado esta ley para el estudio de las cadenas CuMn discutidas en el capítulo I.

$$\chi_M T = \left(\frac{g^2}{4} \right) \left(\frac{4.75 - 1.62370X + 2.05042X^2 - 4.52588X^3 - 8.64256X^4}{1 + 0.77968X - 1.56527X^2 - 1.57333X^3 - 0.11666X^{4.5}} \right)$$

$$X = \frac{|J|}{kT}$$

Cadenas Co(II)-Cu(II).

El ajuste de los datos de susceptibilidad magnética para las cadenas cobalto(II)-cobre(II) se ha realizado utilizando el modelo “branch chain model” desarrollado por Drillon *et al* para el compuesto de fórmula [CoCu(pbaOH)(H₂O)₃] · 2H₂O.



En este modelo se considera que sólo las componentes z de los momentos de espín y orbital están acoplados y que el campo magnético aplicado es a través del eje de fácil magnetización de acuerdo con el Hamiltoniano de espín:

$$H = \sum_i \{ [-J S_{Co,i(z)} (S_{Cu,i(z)} + S_{Cu,i-1(z)})] + J' L_{Co,i(z)} S_{Co,i(z)} + \Delta L_{Co,i(z)}^2 - [\beta H(z) (g_{Co} S_{Co,i(z)} + g_{Cu} S_{Cu,i(z)} + k L_{Co,i(z)})] \}$$

donde el sumatorio se refiere a las unidades CoCu, L_{Co} es el momento orbital, J y J' son las constantes de acoplamiento de canje y espín-órbita, k y Δ son los parámetros de reducción orbital y distorsión axial local del ión Co^{II}, siendo g_{Co} y g_{Cu} los factores de Landé de cada ión metálico.

En la presente Tesis, nosotros hemos utilizado esta ley para el estudio de las cadenas CoCu discutidas en el capítulo I.

$$\chi_{\rm M-}=\frac{N\beta}{kT}\left\{\frac{u^2a+2uc+\frac{(ua+c)^2}{b}+d}{a+b}\right\}$$

$$a=\left(2e^{\tau}\cosh 3y+1\right)\cosh 6x+\left(2e^{\tau}\cosh y+1\right)\cosh 2x$$

$$b=2\big[e^z\big(\cosh 3y+\cosh y\big)+1\big]$$

$$c=\left\{e^z\big[e^{-3y}\big(3v-k\big)+e^{3y}\big(3v+k\big)\big]+3v\right\}senh6x+\left\{e^z\big[e^{-y}\big(v-k\big)+e^y\big(v+k\big)\big]+v\right\}senh2x$$

$$d=\left\{e^z\big[e^{-3y}\big(3v-k\big)^2+e^{3y}\big(3v+k\big)^2\big]+9v^2\right\}\big(1+\cosh 6x\big)+\left\{e^z\big[e^{-y}\big(v-k\big)^2+e^y\big(v+k\big)^2\big]+v^2\right\}\big(1+\cosh 2x\big)$$

$$u=\frac{g_{\rm B}}{2}$$

$$u=\frac{g_{\Lambda}}{2}$$

APÉNDICE B

DINÁMICA MOLECULAR

Dinámica molecular.

Los cálculos de dinámica molecular nos permiten obtener una imagen temporal de los cambios estructurales ocurridos durante la deshidratación parcial o total de **29**. Durante este proceso físico, donde también son eliminadas las moléculas de agua de coordinación, existe una contracción de la celda unidad. En la nueva red quedan iones Na^I aislados y sin completar su esfera de coordinación. Químicamente, esta situación no es la más estable y es previsible que el ion Na^I busque ligandos que puedan coordinársele. Para evitar deformaciones excesivas de la red, lo más simple es que estos ligandos (carboxilatos) sean aquellos situados en la cara opuesta del poro. Estableciendo estos enlaces de antemano, una dinámica molecular a temperatura ambiente muestra que estos nuevos enlaces conducen al colapso de la red, el cual implica una distorsión tetraédrica del entorno de coordinación del ion cobre(II), que permite explicar la disminución de la interacción magnética. Esta hipótesis también es avalada por el buen acuerdo existente entre los cambios de los parámetros de red teóricos y los del tamaño experimental del monocristal.

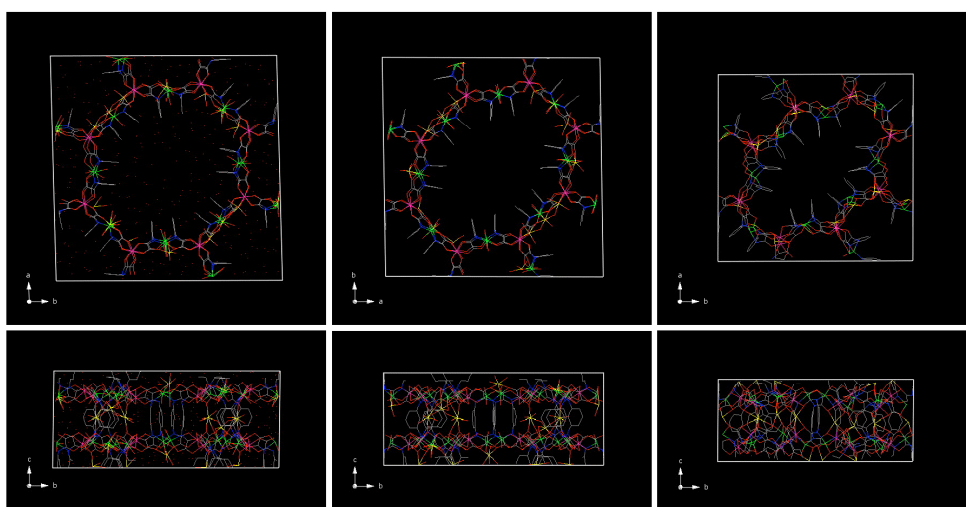


Figura 1. (a) Vista de las estructuras optimizadas obtenidas mediante mecánica molecular a lo largo de los ejes *a* y *c* del compuesto **29** (izquierda), de **29** tras una pérdida parcial de moléculas de agua (centro) y de **29'** (derecha).

Para poder realizar los cálculos de mecánica molecular, que nos permitieron obtener las energías de los diferentes estados, se construyó un sistema periódico a partir de los datos cristalográficos de **29**, donde la celda unidad se convierte en una supercelda sin operaciones de simetría. Además, como consecuencia del desorden de los átomos Cu(1), Na(2) y Na(3), los correspondientes iones cobre(II) y sodio(I) con doble, o mayor, ocupación se borraron para mantener la electroneutralidad de la red y evitar la superposición de los átomos. Así de este modo, se llevó a cabo una optimización simultánea del tamaño de la celda y de la geometría molecular.

Tabla 1. Parámetros optimizados de la celda unidad de **29**, de **29** tras una pérdida parcial de moléculas de agua (centro) y de **29'**.

	Hidratado	Semihidratado	Deshidratado
a (Å)	33.7382	32.4938	28.0603
b (Å)	33.7804	32.8410	29.0891
c (Å)	14.4221	13.7531	12.1556
α (°)	89.250	90.129	89.575
β (°)	89.901	90.766	89.748
γ (°)	91.331	90.994	89.709

APÉNDICE C

PUBLICACIONES

